Handbuch der allgemeinen Chemie

Unter Mitwirkung vieler Fachleute

herausgegeben

von

Paul Walden und Carl Drucker

o Prof. an der Universität Rostock — a. o. Prof. an der Universität Leipzig

Bd. VI

Chemische Valenz- und Bindungslehre

Von

Fritz Ephraim

Professor an der Universität Bern



Leipzig

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

1928

Chemische Valenz- und Bindungslehre

Von

Fritz Ephraim
Professor an der Universität Bern

Mit 108 Abbildungen



Leipzig
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
1928

200



PRINTED IN GERMANY

DRUCK. BIBLIOGRAPHISCHES INSTITUT A. G. IN LEIPZIG

Vorwort

Eine Darstellung der Valenzlehre zu geben, ist deshalb ein gewagtes Unterfangen, weil dieser Wissenszweig noch zu keinem sichtbaren Abschluß geführt hat; im Gegenteil ist der Kampf der Meinungen hier noch in vollem Gange und, wie man aus dem ungeheuren Anschwellen der Literatur über Valenzfragen gerade im letzten Jahrzehnt sieht, vielleicht in der Nähe seines Höhepunktes.

Ein Buch, das versuchen würde, nur den jetzigen Stand der Valenzlehre wiederzugeben, wäre daher wohl in kurzer Zeit unrettbar veraltet. Soll die Behandlung bleibenden Wert gewinnen, so ist dies nur möglich, wenn sie auf dem Boden der historischen Entwicklung der Valenzlehre ruht. Es wird sich dann jeder weitere Fortschritt als ein organisches Wachsen des durch die Entstehung logisch Verknüpften darstellen.

Dieser Weg ist hier eingeschlagen. Die vorliegende Schrift ist zwar nicht eine Geschichte der Valenzlehre — dazu nimmt schon die Gegenwart einen viel zu breiten Raum in ihr ein —, wohl aber eine Darstellung der Ergebnisse, die auf ihrer ursächlichen Entstehung und Entwicklung beruht. Auf diese Weise läßt sich auch eine gewisse Vollständigkeit in der Darlegung überwundener Standpunkte rechtfertigen, die hier erstrebenswert war, nicht nur weil das Buch ein „Handbuch" sein soll, sondern weil auf dem Gebiete der Valenzlehre mehr als auf jedem anderen festgestellt werden muß, daß sich die Wissenschaft „in Spiralen" entwickelt. Bei Durchsicht der älteren Literatur ist man erstaunt, wie selten ein neuer Gedanke wahrhaft original erstanden ist. Fast alles findet sich in Andeutungen oder selbst in klarer Form schon ausgesprochen, ehe es in der Hand eines anderen, durch geringe Umformung oder durch Erkennung seiner großen Bedeutung, zu einem offensichtlichen Fortschritt der Wissenschaft geführt hat. Zahlreich sind die Beispiele, daß der „überwundene Standpunkt" nachher wieder die Basis einer neuen Entwicklungsreihe gebildet hat, und darum ist wenigstens die Erwähnung des scheinbar Überlebten hier unerläßlich. Daß es sich nicht um eine Aufzählung ohne Kritik handeln darf, ist natürlich selbstverständlich; von Kritik wird im Folgenden reichlich Gebrauch gemacht werden und diese wird es in erster Reihe sein, die dem Veraltungsprozeß unterworfen ist.

Wenn ich mich, auf Wunsch der Herausgeber, dazu entschlossen habe, trotz aller Bedenken die Darstellung der „Valenzlehre" in diesem Handbuche zu übernehmen, so war es weniger die Tatsache, daß mir dies Gebiet seit vielen Jahren bereits ein Arbeitsfeld gewesen ist, als das Gefühl, daß trotz des Wogens der Meinungen doch gerade jetzt eine gewisse Abklärung der Gedanken über Valenz möglich ist, daß jetzt eine Zäsur in der Entwicklung vorliegt. Die Tatsachen gaben mir insofern recht, als innerhalb der letzten zwei Jahre ein bedeutender numerischer Rückgang der Arbeiten über Valenz stattgefunden hat. Es ist je

immerhin möglich festzustellen, daß es mehrere Arten von Valenz gibt und diese Arten gegeneinander abzugrenzen, nicht nur ihrer äußeren Erscheinung nach, sondern, was wichtiger ist, ihrer *Ursache* nach, wie ja überhaupt der Fortschritt der Valenzlehre in den letzten Jahren dadurch ermöglicht wurde, daß die *Ursache* der Valenz genauer erkannt wurde. Hierdurch erst konnte die *Natur* der Valenz enthüllt werden. Für die Natur der „Neben"valenz glaube ich dies in diesem Buche zum ersten Male getan zu haben (S. 259ff.), wiederum nicht etwa in völlig neuartiger Weise, sondern fußend auf älteren Ansichten und Arbeiten, aber doch so, daß die endgültige Darstellung jetzt überraschend einfach erscheint.

Erleichtert wurde mir die Arbeit dadurch, daß ich mich auf die Valenzverhältnisse im *freien Molekül* beschränken durfte und diejenigen, die zur Vereinigung der Moleküle zum *Kristall* führt, übergehen konnte. Dieser Zweig der Valenzlehre wird nämlich im Rahmen dieses Handbuches von anderer, sachkundigerer Seite gesondert und ausführlich behandelt werden

Auch von der Abfassung eines „speziellen Teiles" der Valenzlehre konnte ich Abstand nehmen und mich auf die theoretische Seite beschränken, weil die wichtigsten Kapitel der speziellen Valenzlehre, speziell der Koordinationsverbindungen, in den Büchern von A. Werner, P. Pfeiffer und R. Weinland bereits eine unübertreffliche Darstellung gefunden haben. –

„Valenzlehre" kann man von recht verschiedenen Standpunkten aus schreiben. Die Extreme sind wohl die des präparativen Chemikers und des theoretischen Physikers. Ein mittlerer Standpunkt hat am meisten Aussicht, allen *etwas* zu bringen, birgt jedoch auch die meiste Gefahr, bei *beiden* Extremen anzustoßen. Daß es nicht möglich ist, nach allen Seiten hin zu befriedigen, ist mir völlig klar. Auch „Sachlichkeit", deren ich mich zu befleißigen bemüht habe, wird vor beidseitigen Bedenken nicht schützen, denn es handelt sich bei den beiden Richtungen nicht nur um eine Verschiedenheit der *Kenntnisse*, sondern auch der wissenschaftlichen Veranlagung, ja, des Charakters. Dennoch hoffe ich, jedem, der sich für Valenzfragen interessiert, wenigstens ein nützliches Hilfsmittel zum Eindringen in dieselben übergeben zu haben, denn eine Darstellung ähnlich der vorliegenden gibt es vorläufig noch nicht. Das Eindringen der Elektronenlehre auch in die präparative, organische Chemie zeigt aber das Bedürfnis hierfür, und die Unmöglichkeit für den Organiker, einen Überblick über die modernen Anschauungen des Elektroneneinflusses auf die Verbindungsbildung ohne sehr langwieriges Literaturstudium zu erhalten, mag schon allein das vorliegende Buch rechtfertigen.

Bern, im Februar 1928

F. Ephraim



Inhaltsverzeichnis

ERSTES KAPITEL

Die Erkenntnis des Valenzbegriffes

§ 1. **Die Vorbedingungen.** Die Wertigkeit eines Elementes ist das Verhältnis seines Atomgewichtes zu seinem Äquivalentgewicht. Sie kann auf chemischem Wege nicht direkt zur Beobachtung kommen, sondern muß erst durch Kombination der beiden anderen Faktoren erschlossen werden. Daher war Voraussetzung der Erkenntnis des Valenzbegriffes diejenige des Atom- und Äquivalentbegriffes, und Voraussetzung der Bestimmung der Wertigkeit die zahlenmäßige Kenntnis der beiden anderen Größen. Während die Äquivalent- oder Verbindungsgewichte schon früh ermittelt wurden, ließ die Festlegung der Atomgewichte infolge einer uns heute fast unbegreiflich erscheinenden Verwirrung der Begriffe, die wir jetzt unter den Worten Atom, Molekül und Äquivalent verstehen, fast bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts auf sich warten. Auch dann sprang der Begriff der Wertigkeit lange noch nicht klar heraus, weil die Möglichkeit, daß manche Elemente mehrere Wertigkeiten besitzen, nicht vermutet wurde und weil die Richtigkeit dieser Vermutung, auch nach ihrem Aussprechen, von sehr kompetenter Seite angezweifelt wurde

Die Tatsache der Existenz bestimmter Wertigkeiten der Atome erscheint uns heute, neben dem Wissen von der Existenz der Atome selbst, vielleicht als der wichtigste Grundpfeiler unserer chemischen Erkenntnis. Verdanken doch unsere Formeln dieser Tatsache ihr Aussehen. Aber erst etwa 70 Jahre sind es her, daß die Wissenschaft, vom gesicherten Boden der Valenzlehre aus, zu einer Anschauung vom anatomischen Aufbau der Moleküle aus den Atomen gelangen und Radikal- und Typentheorie überwinden konnte, welche wohl Tatsachen zu registrieren, aber keine Erklärung für sie zu geben vermochten.

Es scheint heute fast überflüssig, die Berechtigung der Valenztheorie beweisen zu wollen. Aber der Irrweg, der zu ihrer Aufstellung führte, war lang, und es ist vielleicht nicht ohne Interesse, die Spuren zu verfolgen, die an sein Ende führten. Der erste Schritt auf diesem Wege war die

§ 2. **Begründung der Lehre von den chemischen Proportionen.** Sie ist besonders durch Beobachtungen über die gegenseitige Neutralisation von Säuren und Basen erfolgt, deren wechselseitige Absättigung in konstanten Verhältnissen schon ältere Chemiker, vor allem WENZEL[1]) beobachtet hatten. JEREMIAS BENJAMIN RICHTER[2]) konnte dann zeigen, daß die Äquivalenz zwischen Säure und Base auch bestehen bleibt, wenn man die eine Säure gegen eine andere oder auch

[1]) Lehre von der Verwandtschaft. Dresden 1777 — [2]) Anfangsgründe der Stöchiometrie oder Meßkunst chemischer Elemente, 1792–1794, Über die neueren Gegenstände der Chemie; 11 Stücke, 1792–1802

die Base gegen eine andere vertauscht. Dieser Forscher hat auch schon gefunden, daß man bei diesen Versuchen statt der „Basen" Metalloxyde verwenden kann, die, wenn sie gleichen Sauerstoffgehalt haben, auch gleiche Säuremengen zur Neutralisation verbrauchen. Und auch SCHEELES Entdeckung, daß Metalle mehrere Oxydationsstufen bilden können, hat er insofern bestätigt, als er für Eisen und für Quecksilber zwei verschiedene Oxyde als wahrscheinlich nachwies. Aus RICHTERS Werten vermochte G. E. FISCHER die erste Äquivalenttabelle zusammenzustellen, die BERTHOLLET in sein Essai de statique chimique[1]) aufnahm. Aber dennoch blieben RICHTERS Untersuchungen weiteren Kreisen unbekannt, wohl nicht zum wenigsten wegen der „schwerfälligen, phlogistisch angehauchten Sprache Richters"[2]), so daß GAY-LUSSAC das Gesetz von der Äquivalenz zwischen Säure und Base erst wieder erneut entdecken mußte. Das Auftreten konstanter Verhältnisse in chemischen Verbindungen ist dann bekanntlich von BERTHOLLET in Frage gestellt worden, der auf Grund eines unglücklich gewählten Versuchsmaterials (Lösungen, Hydrate usw.) wechselnde Zusammensetzungen fand und es wurde dann erst von PROUST[3]) endgültig bewiesen, der für die Oxyde des Zinns und die Sulfide des Eisens nicht nur die konstante Zusammensetzung, sondern auch die Möglichkeit ihrer sprunghaften Änderung nachwies[4]).

Damit hatte PROUST eigentlich das Gesetz der konstanten Proportionen schon zum Gesetz der multiplen Proportionen ausgedehnt. Aber er gelangte nicht zu dessen Erkenntnis, weil er eine ungeeignete Berechnungsweise anwandte. Er bezog nämlich die Mengen z. B. des gebundenen Sauerstoffs nicht auf gleiche Gewichtsmengen Zinnes. So blieb die Entdeckung dieses Gesetzes DALTON vorbehalten[5]). Dieser stellte fest, daß die in Methan und Äthylen befindlichen Mengen Wasserstoff, auf gleiche Mengen Kohlenstoff berechnet, sich wie 2·1 verhalten, und daß das gleiche für den Sauerstoff im Kohlendioxyd und Kohlenoxyd gilt. Eine noch umfangreichere Reihe ganzzahliger Verhältnisse fand er bei den Oxyden des Stickstoffs. Überall zeigte sich, daß, wenn ein Element sich mit einem anderen in mehreren Proportionen verbindet, diese in einem einfachen Verhältnis zueinander stehen Ein Element verbindet sich mit einem zweiten entweder in seiner Einheit, oder in einem Mehrfachen (Multiplum) dieser Einheit, wobei übrigens diese Mehrfachen keine hohe Zahl darstellen. So kommt DALTON zur Aufstellung seiner „relativen Atomgewichte", welche angeben, wie viele Gewichtseinheiten eines Elementes sich mit einer Gewichtseinheit Wasserstoff zu verbinden vermögen. Sie stellen also dasjenige dar, was wir heute als das Äquivalentgewicht des Elementes, bezogen auf Wasserstoff, bezeichnen würden, d. h. sein wahres Atomgewicht dividiert durch seine Wertigkeit Daß die von DALTON erhaltenen Zahlen infolge mangelhafter analytischer Behandlung[6]) großenteils noch sehr ungenau sind, tut der Bedeutung dieser Entdeckung, die für die Valenzlehre grundlegend ist, keinen Abbruch.

[1]) I, 134 (1803) — [2]) E. v. MEYER, Geschichte der Chemie, 2. Aufl., 1895, 158 — [3]) Ann. Chim 32, 30 (1800). — [4]) Journ de Phys 51, 174, 54, 89. — [5]) New System of chemical Philosophy, Bd 1 u 2, 1808, 1810. — [6]) BERZELIUS (Lehrb. Bd 3, 1158 [1845]) äußert sich bei aller Anerkennung für DALTONS Werk. „Es hat mir geschienen, als könne man bei der kleinen Anzahl der von ihm angegebenen Analysen bisweilen das Bestreben des Operierenden, ein gewisses Resultat zu erhalten, bemerken "

Den Ausbau und die Festigung der Lehre von den „relativen Atomgewichten" (Äquivalenten) verdanken wir dann BERZELIUS. In zielbewußter Forschung stellte dieser innerhalb von zehn Jahren großenteils mit Hilfe neuer analytischer Methoden die Verbindungsverhältnisse von ungefähr zweitausend Körpern fest[1]. Dabei rang er sich zu der für die Valenzlehre so wichtigen Erkenntnis durch, daß, wenn zwei Elemente sich nur in einem Verhältnis verbinden, nicht beide zu nur je einem Atom in der Verbindung vertreten sein müssen, sondern daß ein Atom eines Elementes imstande ist, mehrere, z. B. zwei, drei oder vier Atome eines anderen Elementes zu ketten. Die Möglichkeit dagegen, daß zwei Atome des Elementes A sich mit drei oder fünf Atomen des Elementes B vereinigen können, ließ er erst 1819 zu und erkannte sie erst 1829 als sicher erwiesen an. Schließlich kam er dazu, der Verbindungsfähigkeit innerhalb der Grenzen bis zur Zahl 7 alle Freiheit zu lassen[2].

§ 3. Gründe für die Verdunkelung des Valenzbegriffes. Der Weg zur Aufstellung des Valenzbegriffes hätte nunmehr freigelegen, wenn AVOGADROS Auffassung vom Aufbau der Moleküle aus Atomen inzwischen durchgedrungen wäre. Das war aber keineswegs der Fall, und so konnte die Gleichung

$$\text{Valenzzahl} = \frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Äquivalentgewicht}}$$

noch nicht aufgestellt werden, da in Unkenntnis der Atome auch Unkenntnis der Atomgewichte bestand. Die experimentellen Grundlagen der Theorie vom Aufbau der Moleküle aus Atomen waren zwar lange gelegt worden. Aber trotzdem GAY-LUSSAC 1808 gefunden hatte[3], daß die Volumina miteinander reagierender Gase sowie diejenigen ihrer Reaktionsprodukte in einfachem Verhältnis zueinander stehen, und trotzdem AVOGADRO 1811[4] diese Erscheinung ganz richtig dahin gedeutet hatte, daß die Moleküle eines Gases (molécules intégrantes) aus mehreren Einzelteilchen (molécules élémentaires), heute Atome genannt, bestehen, daß sich somit die Volumverhältnisse bei Gasreaktionen mit der Annahme in Einklang bringen lassen, daß in gleichen Volumen die gleiche Anzahl von Molekülen vorhanden ist, — trotzdem dauerte es noch fast vier Jahrzehnte, bis diese lichtbringende Deutung Allgemeingut wurde und bis, was uns heute fast unglaublich scheint, der Unterschied zwischen Atom und Molekül in seinem vollen Umfang erkannt wurde. „Die Zeit einer scharfen Erfassung des Begriffes Äquivalent, Atom, Molekül, und damit einer Trennung dieser war noch nicht gekommen"[5]. Es rührte dies teils von einer zu geringen Kenntnis oder Einschätzung der Resultate früherer Forscher her, — DALTON hielt das GAY-LUSSACsche Gasvolumgesetz sogar für falsch, — teils von zu weit beschränkenden Annahmen, die den Gesichtskreis verdeckten. So hielt

[1] Tabelle, enthaltend die Atomgewichte der meisten, für das Studium der unorganischen Chemie merkwürdigen einfachen und zusammengesetzten Körper, nebst deren prozentischer Zusammensetzung. Stockholm 1818. In Paris herausgegeben 1819 bei Meguigon-Marvis. — [2] Es kann vorkommen, „daß, wenn wir eine Reihe haben, worin 1 At. Radikal mit 1, 2, 3 und 4 Atomen Sauerstoff verbunden ist, wir eine andere haben, worin 2 At. Radikal mit 1, 2, 3, 5 und 7 At. Sauerstoff verbunden sind und daß mehrere Radikale beide Reihen befolgen können." (Lehrb. III, 1164.) — [3] Mém. de la soc. d'Arçeuil 2, 207. — [4] Journ. de Phys. 73, 58. — [5] E. v. MEYER, Geschichte der Chemie, 2. Aufl., 197.

sich z. B. lange die Ansicht, daß eines der in einer Verbindung enthaltenen Elemente nur in Zahl von einem Atom vorhanden sein könne. Es mußte so etwa die Verbindung Fe_2O_3 als FeO_3 formuliert werden, während unser heutiges FeO als FeO_2 galt. Als sich dann schließlich die Ansicht nicht aufrecht erhalten ließ, daß jeweilen ein Atom die Grundlage einer Verbindung sein müsse, machte BERZELIUS die verhängnisvolle Annahme, daß gewisse Elemente in Doppelatomen reagierten, die nicht gesondert voneinander vorkommen könnten. Das galt u. a. für den Wasserstoff, dessen Valenz uns heute als Grundlage weiterer Berechnung dient. Es verbindet sich also nach BERZELIUS ein Sauerstoffatom zwar mit einem Atom Calcium oder Blei, aber auch mit einem (Doppel)atom Wasserstoff, Chlor oder Natrium, d. h. die Verbindung findet überall im Verhältnis 1:1 statt, eine quantitativ verschiedenartige Aufnahmefähigkeit der Elemente für andere Elemente besteht nicht. Die verglichenen und als Einheiten gewählten Elementmengen entsprachen alle der gleichen Menge des als Maßeinheit geltenden Sauerstoffs. Die Einheit war also das (Doppel)äquivalent, nicht das Atom. Selbst der einfache Schritt, den Wasserstoff als Einheit für die Verbindungsfähigkeit zu nehmen, unterblieb noch Jahrzehnte. Noch im Jahre 1869 mußte BLOMSTRAND in seiner „Chemie der Jetztzeit" es als neuartig ausführlich verteidigen, daß nicht dem Sauerstoff, sondern dem Wasserstoffatom die einfachsten Eigenschaften zukommen, daß das Sauerstoffatom also nicht als Wertigkeitsbasis, wie man es heute nennen würde, benutzt werden kann.

Von der Notwendigkeit der Annahme eines Unterschiedes zwischen Atom und Molekül war zwar BERZELIUS selbst durchdrungen. Er hatte richtig die AVOGADROschen Folgerungen als wesentlich für die Betrachtung der chemischen Verbindungen erkannt und den Äquivalenten erst neben den Atomen ein Interesse zugesprochen. Aber gerade er stellte durch die Aufstellung seiner Hypothese von den Doppelatomen den Erfolg der Atomtheorie ernstlich in Frage. „Der durchgreifende Einfluß dieser fehlerhaften Vorstellung", schreibt BLOMSTRAND[1]), „war ohne Frage die fast alleinige Ursache, daß die Atomtheorie von BERZELIUS von Anfang her so wenig Eingang fand; sie lähmte wie eine hemmende Fessel die freie Entwicklung derselben und führte nach und nach eine eigentümliche Verwirrung hinsichtlich der chemischen Grundbegriffe herbei, indem allmählich der Unterschied zwischen Atomgewicht und Äquivalent beinahe ganz verwischt wurde, bis zuletzt die Volumatomgewichte und die ganze Atomtheorie von BERZELIUS bei der großen Mehrzahl der Chemiker seiner Schule in eine so gut wie vollkommene Vergessenheit gerieten. Ein Blick in die chemischen Lehrbücher der letzten Jahrzehnte (also des sechsten und siebenten Jahrzehnts des 19. Jahrhunderts!) zeigt uns am deutlichsten dieses allmähliche Absterben der Atomlehre von BERZELIUS". BLOMSTRAND belegt dies mit drastischen Beispielen. Die Begriffe Atomgewicht und Äquivalentgewicht sind vollkommen miteinander vermischt. BERZELIUS selbst identifiziert noch in der letzten Auflage seines Lehrbuches[2]) die beiden Begriffe „Atomgewicht" und „Äquivalentgewicht" mit dem „Mischungsgewicht". Für den Begriff der Wertigkeit war daher der Boden noch nicht gelockert.

[1]) Chemie der Jetztzeit. Heidelberg 1869, 27. — [2]) 1848, I., 10, 13.

Auch das Gesetz von DULONG und PETIT sowie die MITSCHERLICHschen Isomorphiebezeichnungen, die im dritten und vierten Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts bereits in mancher Beziehung zur Wahl richtiger Vergleichsmaßstäbe beitrugen, konnten die genaue Erfassung des Atom- und Molekülbegriffs nicht fordern. Widerspruche ergaben sich an allen Enden und aus allen möglichen Ursachen. So war es z. B. fur DUMAS nicht möglich, das Äquivalent des Phosphors richtig zu bestimmen, wenn er einerseits die Dampfdichte des Phosphorwasserstoffs, anderseits die des elementaren Phosphors ermittelte, weil er sich keine Rechenschaft über den Grad der Polymerisation des Phosphors im elementaren Dampf zu geben verstand. Bei dieser Unsicherheit über den Wert des Äquivalentes mußte naturlich der Begriff der Wertigkeit noch vollig verhüllt bleiben, und er wurde im weiteren Verlauf sogar dadurch noch weiter verdunkelt, daß man über der Bedeutung des Radikals vergaß, daß dieses aus Atomen zusammengesetzt ist.

Die Verwirrung der Begriffe wurde weiter dadurch gesteigert, daß man sich in der völligen Unklarheit über den Unterschied zwischen Atomen und Molekulen über die Tatsache der Verschiedenheit dieser beiden Teilarten der Materie ohne viele Gedanken hinwegsetzte. Der von AVOGADRO klar erkannte und von ihm durch die Bezeichnung „chemisches“ bzw. „physikalisches Atom“ gekennzeichnete Unterschied war selbst von Forschern vom Range eines BERZELIUS oder DUMAS ungenugend gewürdigt oder verkannt worden. Beide hatten zwar Atomgewichtsbestimmungen auf Grund der Gasvolumgesetze ausgeführt, aber sie waren z. T. dadurch irregefuhrt worden, daß ihnen als Versuchsmaterial Korper in die Hände fielen, die im Gaszustand polymerisiert sind (Essigsäure). Sie glaubten schließlich, aus den Gasdichten der Elemente deren Atomgewichte anstatt ihrer Molekulargewichte ablesen zu können. Dabei kommen sie, bezugnehmend auf Wasserstoff, dort zu richtigen Atomgewichten, wo das verglichene Element ebenfalls zweiatomige Molekule bildet wie der Wasserstoff, z B. bei Stickstoff oder Sauerstoff. Aber wo dies nicht der Fall war, wurden Fehlschlusse gezogen So schätzte DUMAS, ausgehend vom CO_2, das Atomgewicht des Kohlenstoffs zur Halfte des wirklichen, weil er nicht entscheiden konnte, ob dieses Oxyd zwei Atome Sauerstoff auf ein Atom Kohlenstoff enthielt und weil er es willkürlich (wie GAY-LUSSAC) als aus gleichen Atomzahlen beider Elemente zusammengesetzt ansah. BERZELIUS (und auch LIEBIG) wiederum nahm nicht ohne Willkürlichkeit das Atomverhaltnis Kohlenstoff zu Sauerstoff so an, wie wir es heute tun, also 1:2, und gelangte so zwar zum richtigen Wert fur Kohlenstoff; aber an der Atomgewichtsbestimmung der einwertigen Metalle scheiterte auch er, weil er in ihren Oxyden Körper von gleicher Atomzahl Metall und Sauerstoff (AgO, KO) sah. Ganz inkonsequent, allerdings nicht ohne Ursache, wurde man dann, als man fur manche Korper das doppelte Gasvolumen annahm als fur andere, weil man in gleichen Gasvolumen die gleiche Anzahl von Atomen statt von Molekulen enthalten glaubte Man gelangte so zu Formeln, welche die doppelten Molekulargewichte darstellten (H_2Cl_2, N_2H_6 usw.).

Zum Teil auf Grund dieser Irrtumer wollte man schließlich von einer Festlegung des relativen Atomgewichtes uberhaupt nichts mehr wissen, sondern man sah als das wesentliche die Verbindungsgewichte an, welche die einfachsten Verhaltnisse der reagierenden Stoffe darstellten. – Man kam auf diese Weise zu Zahlenwerten, die, wenn es sich nicht um einwertige Elemente handelte, nur Bruchteile derjenigen Zahlen darstellen, durch deren Erkenntnis erst die wahre Formel erhalten wird und die erst das wahre Verstandnis der chemischen Reaktion ermoglichen.

Eine Aufklarung dieser Sachlage war die unbedingt notwendige Voraussetzung fur die Aufstellung des Valenzbegriffes. Die Aquivalentwerte folgen aus der Kombination von Atomgewicht und Valenz. Bekannt waren bisher nur sie Erst

wenn die Atomgewichte festgelegt werden konnten, so war die Erkenntnis der Valenz ermoglicht. Selbst der Begriff der Valenz konnte nicht erfaßt werden, wenn nicht die Beziehung zwischen Atomgewicht und Äquivalent geklart war.

§ 4. Weiterentwicklung des Äquivalentbegriffes. Erkenntnis des Unterschiedes zwischen Atom, Molekul und Äquivalent. Die Bedeutung des Äquivalentbegriffes blieb bis in die Mitte der dreißiger Jahre ungenügend gewürdigt, da man ihn genauer nur beim Verhalten von Säuren gegen Basen erforscht hatte. Daruber hinaus waren nur wenige Beispiele aquivalenten Ersatzes aufgefunden[1]) und die Moglichkeit eines solchen nicht verallgemeinert worden.

Erst 1834 formulierte DUMAS[2]) den heute Substitution, damals Metalepsie, Vertauschung, genannten Begriff, zunächst für gewisse Spezialfälle folgendermaßen:

„Wird ein wasserstoffhaltiger Körper der dehydrogenisierenden Wirkung von Chlor, Brom oder Jod ausgesetzt, so nimmt er fur jedes Atom Wasserstoff, das er verliert, ein diesem gleiches Volumen Chlor, Brom oder Jod auf". Diese Ansicht erweiterte er bald dahin, daß überhaupt bei chemischen Vorgangen Austausch eines Äquivalentes eines Elements gegen ein Äquivalent eines anderen Elementes stattfinden konne, und bemerkte auch schon, daß ein Atom Wasserstoff einem halben Atom Sauerstoff entspricht, aber er erkannte das noch nicht mit der Klarheit, die wir heute über die obigen Satze haben, zumal aus seiner Folgerung Erscheinungen abzulesen waren, die die damals herrschende elektrochemische Theorie von BERZELIUS aufs schwerste zu erschüttern schienen; nach BERZELIUS war der Ersatz des von ihm stets als elektropositives Element angesehenen Wasserstoffs durch das negative Halogen eine Unmoglichkeit, besonders wenn nicht mit einer vollkommenen Änderung der Eigenschaften der substituierten Verbindung gegenüber dem Ausgangsprodukt gerechnet werden sollte. Erst LAURENT[3]) hat die Moglichkeit der Substitution ohne wesentliche Änderung der Grundeigenschaften in vollem Umfange erkannt[4]) und am Beispiel der Umwandlung Essigsaure → Trichloressigsäure hat dann auch DUMAS die Ähnlichkeit zwischen Ausgangs- und Endprodukt und die Vertretbarkeit von Wasserstoff durch Halogen klar nachgewiesen.

Für die Erkenntnis der Bedeutung der Äquivalenz bot sich nunmehr ein weites Feld; seine Kultivierung verdanken wir in erster Linie GERHARDT, dem es nun endlich in Gemeinschaft mit LAURENT gelang, den Begriffen Atom, Molekul und Äquivalent eine Form zu geben, die der heutigen sehr nahesteht Die wichtigste Handhabe hierzu bot die klar erkannte Bedeutung der schon von AVOGADRO ausgesprochenen Gesetzmaßigkeit.

GERHARDT machte darauf aufmerksam[5]), daß sich bei Reaktionen organischer Korper, der damaligen Formulierung nach, immer zwei Äquivalente Wasser, Kohlensaure, Schwefeldioxyd, also 2 H_2O, 2 CO_2, 2 SO_2 usw. bilden. Er schloß daraus, daß entweder die Molekulargroße, wie wir heute sagen wurden, des H_2O, CO_2 usw. zu verdoppeln sei, denn es sei plausibler, daß jeweilen ein Molekul entstehe, oder daß die Molekulargroße der reagierenden Verbindung zu halbieren

[1]) Etwa die Bildung von Chlorcyan aus Blausaure (GAY-LUSSAC, 1815) oder die des Benzaldehyds aus Benzalchlorid (LIEBIG und WÖHLER) — [2]) Ann Chim Phys (2) 56, 113, 140 — [3]) Ann Chim Phys (2) 60, 223 (1835), 61, 125 (1836), 66, 326 (1837) — [4]) Doctorats-Thesen, 1837. — [5]) J. pr Ch 27, 439 (1842).

sei, wodurch dann ebenfalls die Entstehung von einem H_2O, SO_2 usw. erreicht werde. Auf diese Weise kam er, wenigstens fur viele Nichtmetalle, wieder zu Vergleichseinheiten, die unsern heutigen entsprechen und ubrigens vielfach mit denen des BERZELIUS identisch waren. In diesen Vergleichseinheiten sah er aber zunächst immer noch nicht die Atome, sondern Äquivalente. Nun erkannte aber LAURENT[1]), daß doch noch ein Unterschied zwischen diesen Äquivalenten und denjenigen der Verbindungen bestehe. Er definierte mit volliger Klarheit endlich, daß die GERHARDTschen Äquivalente der Elemente als deren Atomgewichte, die der Verbindungen aber als deren Molekulargewichte aufzufassen seien. Ihm und GERHARDT gelang dieser wichtige Schritt, weil sie die AVOGADROsche Theorie zu neuem Leben erweckten. Schon GERHARDT hatte nämlich seine Überlegungen von dem Gesichtspunkt aus angestellt, daß alle Molekule im Gasraum dasselbe Volumen annehmen. LAURENT spricht nun mit voller Bestimmtheit noch aus, daß die Molekule der Elemente in mehrere Teile (Atome) zerfallen konnen und daß diese Teilbarkeit in Erscheinung tritt, wenn sie chemische Reaktionen eingehen. Aber er erkennt auch, daß man nicht Atome oder Äquivalente zuzufuhren hat, wenn man eine chemische Reaktion vollziehen will, sondern Moleküle. Das Molekül ist die „kleinste Menge, welche man anwenden muß, um eine chemische Reaktion zu erzielen". Diesen wichtigen Schluß folgert er daraus, daß die Atome der Halogene, des Sauerstoffs usw. stets doppelt auftreten, wenn sie in eine Reaktion eingehen. In diesem Sinne hatte schon GERHARDT den sehr wichtigen Schritt getan, diesen Doppelatomen auch eine getrennte Existenz zuzugestehen. Er war so von BERZELIUS' Formel $\bar{H}O$, in der die beiden H-Atome im $\bar{H}$ ein untrennbares Ganzes bilden, zu der Formel H_2O gelangt, in der jedes H-Atom seine Rolle fur sich spielt Das Äquivalent wurde so zur „gleichwertigen Menge analoger Korper". Sein Begriff schließt auch den einer gleichartigen Funktion in sich[2]).

Selbst damals, Ende der vierziger Jahre, stießen diese Ausfuhrungen noch auf lebhaften Widerspruch Ein Haupteinwand war, daß manche Elemente verschiedene Äquivalente haben müßten, indem z. B. Wasserstoffatome einer Saure durch verschiedene Mengen von Kupfer oder Quecksilber ersetzt werden konnen. Unser heutiger Schluß, daß diese Elemente eben verschiedene „Wertigkeit" haben konnen, war damals noch unverstandlich.

Den Zustand, der nun in der Formulierung und in der Auffassung der chemischen Verbindungen eintrat, bezeichnet HJELT[3]) zutreffend als eine wahre Anarchie „Fand man irgendwo die Formel H_2O_2," sagt L. MEYER[4]), „so hatte man die Wahl, ob man sie auf Wasser oder auf Wasserstoffsuperoxyd beziehen wollte, C_2H_4 war je nach der Partei, zu welcher der Schriftsteller sich hielt, entweder Grubengas oder Äthylen; $C_4H_4O_4$ konnte die empirische Formel der Essigsaure oder auch der Fumar- und Maleinsaure darstellen". Die Begriffe Atom, Molekul, Atomgewicht, Molekulargewicht, Äquivalent waren allmahlich vollkommen verwischt, die Erkenntnis des Valenzbegriffes daher aufs außerste erschwert Selbst eine im Jahre 1860 zum Zwecke der Begriffsklarung nach Karlsruhe

[1]) Ann Chim Phys (3) 18, 266 (1846) — [2]) LAURENT u GERHARDT, Compt. rend des travaux chimiques, 1849, 1 — [3]) Geschichte der Chemie 1916 Braunschweig, S 222. — [4]) Vergl HJELT

einberufene Chemikerversammlung vermochte die Einheit der Anschauungen nicht herzustellen. Einer allerdings hatte die Folgerungen der AVOGADROschen Theorie so klar erkannt, daß es ihm schließlich doch gelang, sie in derart überzeugender Weise darzustellen, daß die Mehrzahl der Chemiker sich seinen Ausführungen nicht mehr entziehen konnte. Dies war CANNIZZARO, der in einem zunächst für seine Schüler bestimmten „Sunto di un corso di filosofia Chimica" im Jahre 1858[1]) seine, den Forschern vorerst unbekannt bleibenden Anschauungen darlegte. „Es fiel mir wie Schuppen von den Augen, die Zweifel schwanden und ein Gefühl ruhiger Sicherheit trat an ihre Stelle", sagt LOTHAR MEYER über die Lektüre dieser Schrift[2]). In seinem Werk „Moderne Theorien der Chemie" hat L. MEYER dann (1864) den Ansichten CANNIZZAROs zum allgemeinen Durchbruch verholfen, so daß eine feste Grundlage für die Lehre vom chemischen Wert der Elemente gelegt werden konnte.

§ 5. Der „mehrfache Ersetzungswert". Ein Element, das wir heute als mehrwertig bezeichnen, besitzt die Fähigkeit, mehrere Atome einwertiger Elemente zu ersetzen. Zur Aufstellung der Wertigkeitslehre mußte daher zuerst die Tatsache erkannt sein, daß die Äquivalenz, welche ein Körper A gegenüber einem Körper B zeigt, eine andere sein kann wie diejenige, die er gegenüber einem Körper C aufweist. In heutiger Ausdrucksweise: es vermag sich z. B. ein dreiwertiges Atom oder Radikal zwar nur mit einem andern dreiwertigen zu verbinden, jedoch mit drei einwertigen. Der dreiwertige Rest ist einem andern dreiwertigen gegenüber äquivalent, jedoch drei einwertigen gegenüber

Es wurde dies nicht an Atomen erkannt, sondern an Radikalen, zunächst an solchen von Säuren. Hatten sich doch die Untersuchungen über Äquivalenz lange Zeit nur auf diejenigen der Basen und Säuren beschränkt (vgl. S. 1 u 6). GRAHAM[3]) hat zuerst gezeigt, daß die Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure verschiedene Basismengen zu ihrer völligen Absättigung verbrauchen, und LIEBIG[4]), welcher ähnliche Untersuchungen an organischen Säuren ausführte, erkannte dann in weitem Umfange die Existenz von Säuren verschiedener Basizität. Auch diese Entdeckung brauchte lange Zeit, um sich durchzusetzen und erfreute sich erst nach Jahrzehnten allgemeiner Zustimmung; BERZELIUS bekämpfte sie scharf und KOLBE gibt sie erst 1859[5]) zu.

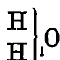
Die Verallgemeinerung des bei Säuren aufgefundenen Auftretens verschiedener Ersetzungswerte wurde überhaupt erst nach dem Jahre 1851 möglich und ergab sich zunächst weniger deutlich für Elementaratome, als für Radikale. Dieser Fortschritt wurde auf dem Boden der Typentheorie erzielt. WILLIAMSON[6]) hatte durch seine epochemachenden, die Ätherbildung betreffenden Arbeiten einen schon früher von LAURENT[7]) sowie von STERRY HUNT[8]) ausgesprochenen Gedanken näher ausgeführt, welcher diese Theorie in den Vordergrund des Interesses rückte: Zahlreiche Verbindungen, so folgert er[9]), besitzen den gleichen Typus wie das Wasser. Auf diesen Typus lassen sich auch die einbasischen Säuren und deren

[1]) Nuovo Cimento 7, 321 — [2]) CANNIZZAROs Ansichten vgl. in dessen „Notizen und historische Betrachtungen über die Anwendung der Atomtheorie usw. Übersetzt in AHRENS' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge 20, Heft 1–4, Stuttgart 1913 — [3]) Ann 12, 1 (1834). — [4]) Ann. 26, 143 (1838) — [5]) Ann. 113, 293 (1860). — [6]) Ann. 77, 37 (1851), 81, 73 (1852) — [7]) Ann. Chim. Phys. (3) 18, 266 (1846). — [8]) Am J. Sci. (2), Bde. 5 bis 8 (1848/49). — [9]) Vgl. A. WURTZ, Die atomistische Theorie. Leipzig 1879, freie Bearbeitung von Leçons sur quelques points de philosophie chimique. Paris 1864.

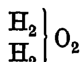
Salze beziehen „Die Essigsäure z. B. und das Kaliumacetat“, sagt WURTZ, „wurden durch die Formeln



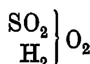
ausgedrückt, welche nach dem Vorbilde der Formel des Wassers



geschrieben sind und in denen das Radikal Acetyl C_2H_3O und das Kalium die Stelle eines Atoms Wasserstoff einnehmen“. Der genannte englische Chemiker erkannte auch, daß die mehrbasischen Sauren, die den einbasischen nicht äquivalent sind, einen verwickelteren molekularen Bau zeigen, und bezog sie auf einen „verdichteten“ Wassertypus. So wurde die zweibasische Schwefelsäure auf zwei Molekule Wasser,



bezogen, aus denen sie durch Ersetzung von H_2 durch das Radikal SO_2 hervorgeht. Die Formel der Schwefelsäure wurde also

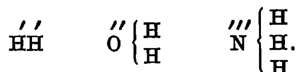


und das Radikal Sulfuryl nimmt die Stelle zweier Wasserstoffatome ein. Diese einfache Idee WILLIAMSONS ist in ihrer weiteren Entwicklung und Anwendung für die Valenzlehre von der größten Bedeutung geworden.

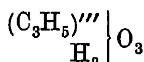
ODLING[1]) bezeichnete in einer sehr zweckmäßigen Weise den Substitutionswert der beiden Radikale Acetyl und Sulfuryl, indem er die Formeln derselben mit einem verschiedenen Index versah:



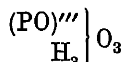
Hierdurch ist deutlich ausgedruckt, daß der Substitutionswert des Sulfuryls das Doppelte von dem des Acetyls ist. Ähnlich schreibt ODLING auch Wasserstoff, Wasser und Ammoniak als



WURTZ[2]) hat nun diese Anschauung weiter auf organische Verbindungen übertragen und so auch bei anderen Verbindungsklassen das Bestehen eines mehrfachen Ersetzungswerts erkannt. In einer Abhandlung uber Glyzerinverbindungen zeigte er, daß man das Glyzerin als Hydroxyd des Radikals C_3H_5 betrachten kann und er drückt seine Zusammensetzung durch die Formel

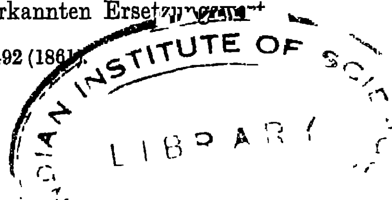


aus. Die Analogie dieser Formel mit derjenigen WILLIAMSONS für Phosphorsäure

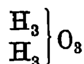


ist ersichtlich. Sie entspricht dem heute als dreifach erkannten Ersetzungswert

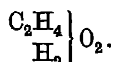
1) J. Chem Soc. 7, 1 (1854). — 2) Ann. Chim Phys (3) 63, 492 (1861).



der Radikale PO_4 und $C_3H_5O_3$. Diesen Verbindungen ist also ein „dreifach verdichteter Wasserstofftypus“



zugrunde zu legen. Die zwischen den organischen Radikalen von einfachem und von dreifachem Ersetzungswert bestehende Lücke vermochte WURTZ[1]) dadurch auszufüllen, daß es ihm gelang, im Glykol eine Verbindung herzustellen, die sich von einem Radikal von zweifachem Ersetzungswert ableitete:



Daß auch andere als Alkoholradikale mehrfachen Ersetzungswert besitzen können, zeigte A. W. v. HOFMANN in den Jahren 1858–1863 am Äthylen. Ferner erkannte BUFF[2]) sehr richtig den Ersetzungswert der Radikale CH, CH_2, CH_3, C_2H_3, C_2H_4 und C_2H_5.

§ 6. Irrwege. — Stellung der Valenztheorie zu den alteren Theorien. Ähnliche Beobachtungen und Betrachtungen häuften sich. Es kann hier nicht der Ort sein, sie ausführlicher zu erörtern; dies wäre ohne ein ausführliches Eingehen auf die zahlreichen Theorien, die sich damals in kurzen Abständen ablösten, nicht möglich. Sie alle wären überflüssig gewesen, wenn das Prinzip AVOGADROS früher in seiner vollen Tragweite erkannt worden wäre. Sie alle, besonders die letzten derselben, die Radikal- und die Typentheorie, blieben im Formalen haften, weil man nicht gewagt hatte, auf die Urstoffe der chemischen Verbindungen, die Atome, zurückzugehen und somit deren wesentliche Eigenschaft, ihren Verbindungswert, ihre Valenz nicht beachtet oder erkannt hatte. Der Schritt, nach Erkenntnis der Sättigungskapazität der Basen und Säuren auch diejenige der Radikale zu beachten, wurde Jahrzehnte lang nicht getan, nur teilweise aus Mangel an experimentellem Material. Der spätere aber, die Sättigungskapazität der Radikale auf die der in ihnen enthaltenen Elemente zurückzuführen, ist kaum weniger zögernd erfolgt. Schien es doch ein vergebliches Unterfangen, auf die Atomkonstitution der Verbindungen eingehen zu wollen. Wenn DUMAS die Eigenschaften einer chemischen Verbindung zwar von der Zahl und Anordnung der Atome, jedoch nur in untergeordneter Weise von deren chemischer Natur abhängig erklärt (1839), so liegt darin eine vollkommene Verkennung der Bedeutung des Einzelatoms. Dessen Wirksamkeit war auch nach BERZELIUS' Lehre dadurch eingeschränkt, daß eine Vertretbarkeit solcher von merklich verschiedenem elektrochemischen Verhalten ihm als ausgeschlossen erschien. Um daher z. B. die Ersetzbarkeit des Wasserstoffs, der ihm rein positive Funktionen zu besitzen schien, durch Halogen zu deuten, wurde das Blickfeld durch gekünstelte Theorien eingeengt. Nicht mehr die Atome waren das wesentliche, sondern die Radikale. „Im Nebel der Radikale waren die Atome den Blicken verhüllt“, sagt KEKULÉ, und P. KLASON schreibt in seinem Nachruf auf BLOMSTRAND[3]): „Es wurde fast als Schwindel aufgefaßt, wenn man von Atomen redete“. „Ein Gestrüpp von Mißverständnissen“ (KEKULÉ) verhinderte die Erkennung des Gemeinsamen in den verschiedenen Anschauungen,

[1]) C. r. 43, 199 (1856), Ann. 100, 110 (1856). — [2]) Ann. 100, 219 (1856). — [3]) Ber. 30, 3232 (1897).

die zur Aufstellung des Valenzbegriffes hatte führen konnen. Als es BUNSEN Ende der dreißiger Jahre gar gelang, das Kakodyl zu entdecken, wurde darin ein handgreiflicher Beweis fur die Zusammensetzung der organischen Verbindungen aus Radikalen gesehen, ein Grund mehr, diese als die Urstoffe der Verbindungen, wenigstens der organischen, in ihrer Bedeutung uber die Atome zu erhohen. „Die Radikale", sagt DUMAS[1]), „sind die eigentlichen Elemente, mit denen die organische Chemie operiert, nicht die entferntern einfachen Bestandteile Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, die erst zum Vorschein kommen, nachdem jede Spur des organischen Ursprungs verschwunden ist". Wenn diese Ausfuhrungen sich auch speziell auf organische Verbindungen beziehen, so wurde doch nicht vermieden, daß sie auch auf die Betrachtung der anorganischen verdunkelnd wirkten So konnte das Problem, welches BERZELIUS[2]) fur das hochste der organischen Chemie ansah, nicht gelost werden, namlich die rationelle Zusammensetzung der Verbindungen zu ermitteln, also die innere Anordnung der Atome im Molekül. „Die chemischen Formeln", meint GERHARDT[3]), „drucken nichts anderes aus und konnen nichts anderes ausdrucken als Beziehungen und Analogien". Resignierend klagt noch KEKULÉ[4]), daß „merkwurdigerweise manche Chemiker noch jetzt der Ansicht sind, man konne aus dem Studium der Metamorphosen die Konstitution der Verbindungen mit Sicherheit herleiten und man könne diese, also die Lagerung der Atome (er meint nicht etwa die sterische, sondern die Art ihrer Verknupfung), in der chemischen Formel ausdrucken. Daß dies letztere nicht moglich ist, bedarf nicht eines besonderen Beweises". Immerhin sieht er in den Radikalen „nur noch ein Hilfsmittel der Betrachtung, aber die Radikale selbst sind keine existierenden Großen". Sie sind „nicht etwa in den bestehenden Verbindungen enthaltene, in sich fester zusammenhangende Atomgruppen, vielmehr nur Reste, die bei gewissen Reaktionen unangegriffen bleiben".

Die Valenztheorie brachte, indem sie einen zusammenfassenden Gesichtspunkt darbot, den Kampf der verschiedenen, sich befehdenden Meinungen zum Abschluß. Nach ihrer Annahme unterblieb das bis dahin sich stetig wiederholende Neuauftauchen von Theorien und der daraus folgende, stete Kampf der Meinungen, der den ruhigen Fortschritt der Wissenschaft lahmte Sie selbst aber forderte diesen Fortschritt in bisher ungeahntem Maße, indem sie nunmehr die Moglichkeit gab, die gegenseitige Bindung der Atome festzustellen und indem sie so zu den Konstitutionsformeln fuhrte, welche unsere heutige Auffassung vom Bau der Verbindungen wesentlich versinnbildlichen „Langer als 25 Jahre halten sich die meisten Theorien nicht", hatte zwar KEKULÉ, der die Hauptpfeiler dieser Theorie errichtet hat, gemeint[5]). Die Valenztheorie hat aber bereits ihren 70 Geburtstag gefeiert, ohne entthront worden zu sein. Sie ist nur insofern erweitert worden, als sie auch auf solche Verbindungen ausgedehnt werden konnte, die man ihr zuerst nicht unterordnete, die Koordinationsverbindungen, und dadurch, daß man mit Hilfe der Elektronentheorie auch ihren Ursachen auf die Spur zu kommen vermochte

Die Valenztheorie bedeutete die Versohnung der früheren Theorien miteinander „Unsere jetzigen Ansichten", sagt KEKULÉ in seiner Rede zur Feier des

[1]) Vgl HJELT, l c, S 86 — [2]) Lehrb 5 Aufl, IV, 31 — [3]) Lehrb IV, 561. — [4]) Lehrb I, 152. — [5]) Ber 23, 1309 (1893)

fünfundzwanzigjährigen Bestehens der Benzoltheorie[1]), „stehen nicht, wie man öfters behauptet hat, auf den Trümmern früherer Theorien. Keine der früheren Theorien ist durch spätere Geschlechter als vollständig irrig erkannt worden; alle konnten, gewisser unschöner Schnörkel entkleidet, in den späteren Bau aufgenommen werden und bilden mit ihm ein harmonisches Ganzes". „Wir alle stehen auf den Schultern unserer Vorgänger, ist es da auffallend, daß wir eine weitere Aussicht haben als sie?"

Der Valenztheorie widerspricht keine der älteren, einander so tödlich befehdenden Theorien, sie bildet deren gemeinsame Zusammenfassung. Weder die Substitutions-, noch die Radikal-, noch die Typentheorie werden von ihr widerlegt oder beseitigt, sondern im Gegenteil bestätigt und vereinigt. Sie zeigt aber, daß jede dieser älteren Theorien nur eine *Gruppe* von Erscheinungen beleuchtete und diese einzig in den Vordergrund stellte. Nur weil jede dieser Theorien einen *Endpunkt* der Erkenntnis dastellen sollte, schienen sie einander gegenseitig auszuschließen. Daß es ein *Gemeinsames* gab, das sie miteinander verband, — diese Erkenntnis brachte erst die *Valenztheorie* zur Reife.

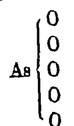
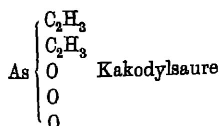
Am deutlichsten zeigt sich dies in der Auflösung des unversöhnlich erscheinenden Gegensatzes zwischen Berzelius' elektrochemischer Theorie und der Typenauffassung, für den bis dahin nur sehr gezwungene Deutungen in der *Paarungstheorie* vorlagen. Nach der elektrochemischen Anschauung bedingt die elektrochemische *Natur* der Komponenten die Haupteigenschaften derselben und ihrer Verbindungen, nach der Typentheorie ist deren *Lagerung* und *Gruppierung* von entscheidendem Einfluß. Das Vereinigende besteht darin, daß die Möglichkeit der Lagerung zwar von der Natur der Komponenten abhängig ist, daß aber, wenn die Lagerung vollzogen ist, ein Sonderindividuum entstanden ist, dessen Eigenschaften gewissermaßen diejenigen der Diagonale in einem Parallelogramm der Kräfte darstellt, so daß die Eigenschaften der Komponenten nicht mehr sofort kenntlich zu sein brauchen. Selbst die extreme Forderung von Berzelius, daß ausgesprochen elektronegative Elemente im positiven Molekülteil nicht auftreten dürfen, erweist sich in praxi soweit erfüllt, als durch den Eintritt des negativen Elementes der positive Teil eben seinen positiven Charakter mehr oder weniger einbüßt. So bleibt die Valenzlehre von dem alten Streit über dualistische oder unitare Auffassung unberührt, sie verträgt sich mit beiden.

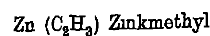
Die Verbindungsbildung auf elektrochemischer Grundlage ist jetzt mehr als je anerkannt, man kann sagen, daß sie nach Aufstellung der Elektronentheorie der Valenz eine Zustimmung gefunden hat, wie sie vollkommener nicht gedacht werden kann; dennoch wird niemand die Existenz chemischer „Typen" leugnen, aber sie ergeben sich als eine *Folge* der elektrochemischen Auffassung der Valenz. Wir haben gelernt, als *Wirkung* zu betrachten, was man zeitweilig als *Ursache* angesehen hatte.

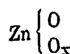
§ 7. **Die Aufstellung der Valenztheorie.** Wir haben im Vorhergehenden gesehen, *warum* die Erkenntnis des Begriffes der *Wertigkeit* vor dem sechsten oder siebenten Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts unterblieben ist. Es ist nunmehr darzulegen, *wie* diese Erkenntnis vonstatten ging.

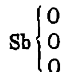
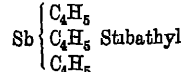
[1]) Ber. **23**, 1304 (1890).

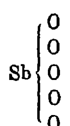
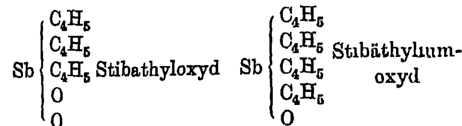
Unorganische Typen | Metallhaltige organische Derivate

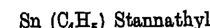



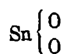



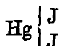
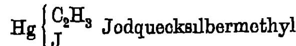


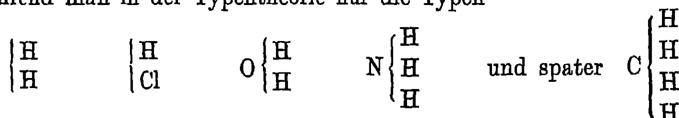





Wahrend man in der Typentheorie nur die Typen

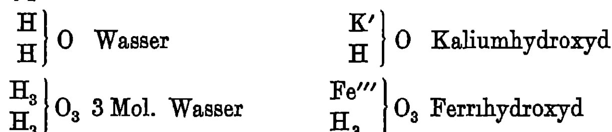


gekannt hatte, gibt er nunmehr die zahlreichen, in der Spalte „Unorganische Typen" befindlichen neuen Grundkorper und läßt deutlich erkennen, daß diese noch in umfangreichster Weise erweitert werden konnen Für ihn ist der Typus eine Folge, die sich aus einem Zahlengesetz ergibt „Ohne eine Hypothese hinsichtlich der Ursache dieser Übereinstimmung in der Gruppierung der Atome aufstellen zu wollen, erhellt es aus den eben angefuhrten Beispielen hinlanglich, daß . die Affinität des sich verbindenden Atoms . stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome, ohne Rucksicht auf den chemischen Charakter derselben, befriedigt wird". Schon sieht auch FRANKLAND voraus, daß eine Versohnung der elektrochemischen und der Typentheorie moglich ist, wenn sich beide in der Theorie der Zahl zusammenfinden. „Denn wahrend es klar ist, daß gewisse Typen von Verbindungsreihen existieren, ist es anderseits ebenso klar, daß die Natur einer von dem Originaltypus sich ableitenden Substanz wesentlich von dem elektrochemischen Charakter der darin enthaltenen einzelnen Atome und nicht lediglich von der relativen Stellung dieser Atome abhangt "

So mußten also die komplizierten Verbindungen der organischen Chemie als Ausgangspunkt fur die Begrundung der Lehre von der Valenz dienen, und nicht die einfachen anorganischen „Die Gesetzmaßigkeit, die bei ersteren (den anorganischen) schon in den multiplen Proportionen zum klaren Ausdruck gelangt war

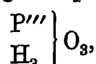
und nur einfach abgelesen zu werden brauchte, sollte erst mühsam aus den organischen Verbindungen entziffert werden."[1])

FRANKLAND war sich selbst der ganzen Tragweite seiner Entdeckung kaum bewußt; wenigstens baute er sie in theoretischer Hinsicht nicht wesentlich aus. Auch sein Landsmann ODLING, der ein Jahr später[2]) den Ersetzungswert der Säureradikale studierte (vgl. S. 9), hat noch keine allgemeineren Schlüsse gezogen. Jedoch erkannte er dem Wasserstoff und dem Sauerstoff einen unveränderlichen Ersetzungswert zu, er beobachtete, daß die Ersetzungswerte von Kalium, Calcium und Wismut untereinander verschieden sind, er bemerkte ferner, daß das Eisen und das Zinn sogar mit je zwei verschiedenen Ersetzungswerten fungieren. Aber er kam nicht auf den Gedanken, daß jedem Elemente bestimmte Ersetzungswerte zukommen. Noch in seinem „Handbuch der Chemie"[3]) macht er zwischen Äquivalenz und Wertigkeit keinen Unterschied[4]). Immerhin muß die Art, wie ODLING z. B. das Kaliumhydroxyd und das Ferrihydroxyd auf den einfachen bzw. dreifachen Typus Wasser bezieht



als Einzelheit hochgewertet werden.

Ihr schließt sich die Auffassung der phosphorigen Säure von WURTZ[5]) an:



welche unserer heutigen Ausdrucksweise nach die Dreiwertigkeit des Phosphors ausspricht; WURTZ meint, daß der Phosphor die drei kondensierten Wassermoleküle in einer solchen Weise angreife, als ob das Phosphoratom P aus drei Unteratomen, p_3, zusammengesetzt sei. Diesen Gedanken hat er übrigens später wieder aufgegeben, da er sich mit der Rolle des Phosphors im Pentachlorid und in der Phosphorsäure nicht vereinigen ließ und er eine Zerlegung in p_5 nicht für angängig hielt. — Schließlich ist noch WURTZens Beziehung des Ammoniaks und Stickstoffs auf den dreifachen Wasserstofftypus



als ein wichtiger Vorläufer für die Erkenntnis der Wertigkeit einzelner Elemente anzuführen.

Die Verallgemeinerung dieser Einzelheiten und die klare Erkenntnis ihrer Bedeutung, die zur Schaffung unserer heutigen Valenzlehre führte, gelang endlich KEKULÉ[6]) im Jahre 1857. Er selbst betrachtet sie als eine Fortführung von WILLIAMSONS „Theorie der mehratomigen (d. h. mehrwertigen) Radikale[7]) (vgl. S. 9).

[1]) E. v. MEYER, Geschichte der Chemie. 2. Aufl., 277. — [2]) J. Chem. Soc. 7, 1 (1854). — [3]) Deutsch von OPPENHEIM, Erlangen (1865), S. 7 u. 8. — [4]) Vgl. BLOMSTRAND, Chemie der Jetztzeit. Heidelberg 1869, 141. — [5]) Ann. Chim. Phys. (3) 46, 307 (1856). — [6]) Ann. 104, 129 (1857). — [7]) J. chem. Soc. 4, 350 (1852).

KEKULÉs Betrachtungsweise erwächst noch vollständig aus dem Boden der Typentheorie. Noch sieht er als Haupttypen die drei Körper



an (CH_4 als vierter Typus wurde erst damals durch ihn erkannt) und läßt nur einige Nebentypen gelten, z. B



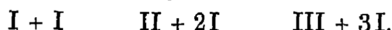
die aus den Haupttypen durch einfache Vertretung eines Atoms durch ein ihm äquivalentes anderes Atom ersetzt sind. Aber in dieser Parallelsetzung von Haupt- und Nebentypen ergibt sich bereits die Anerkennung des Wertigkeitsbegriffes[1]). „Die Zahl der mit einem Atom (oder Radikal) verbundenen Atome anderer Elemente (oder Radikale) ist abhängig von der Basizität oder Verwandtschaftsgröße der Bestandteile Die Elemente zerfallen in der Beziehung in drei Hauptgruppen:

I. Einbasische oder einwertige, z B H, Cl, Br, K

II. Zweibasische oder zweiwertige, z B. O, S

III. Dreibasische oder dreiwertige, z. B. N, P, As

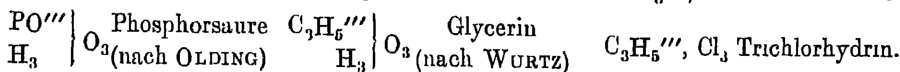
Daraus ergeben sich die Haupttypen



KEKULÉ hatte somit erkannt, daß die Existenzmöglichkeit einer Verbindung von der Wertigkeit ihrer Komponenten abhängt. Es folgt nunmehr die bahnbrechende Deutung von WILLIAMSONS „multiplen Typen" und die Aufstellung von „gemischten Typen", die auch das Ende der Theorie von den „gepaarten Verbindungen" herbeiführen sollte, jener zwanghaftesten Verlegenheitshypothese, die zur Rettung von BERZELIUS' Theorie vor den Angriffen der Substitutionslehre aufgestellt war. Unter den multiplen Typen haben wir bereits (vgl S. 9) den des H_4O_2 und des H_6O_3 kennengelernt, ebenso wurden multiple Typen H_2Cl_2, N_2H_6 usw. anerkannt Sie enthalten also mehrere Moleküle des gleichen Typus Gemischte Typen treten auf, wenn sich ein Molekül eines Typus mit dem eines anderen verbindet:

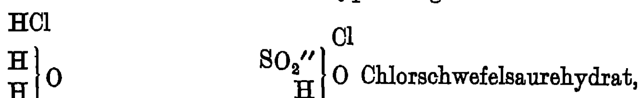


Diese gemischten Typen treten an Stelle der gepaarten Verbindungen. Es können sich nun aber nicht beliebige Bestandteile zu gemischten Typen vereinigen, — und hierin liegt ein weiterer großer Fortschritt der Erkenntnis, — „sondern nur dann, wenn durch Eintritt eines mehrwertigen Radikals an die Stelle von zwei oder drei Atomen Wasserstoff eine Ursache des Zusammenhaltes stattfindet " Wenn sich zwei Moleküle der Typen vereinigen sollen, so kann dies nur unter dem Einfluß eines zweiwertigen Radikals geschehen, sollen sich drei vereinigen, so ist ein dreiwertiges erforderlich, wie z B. für Derivate des Typus H_6O_3 Radikale wie PO''' oder C_3H_5''' erforderlich sind.

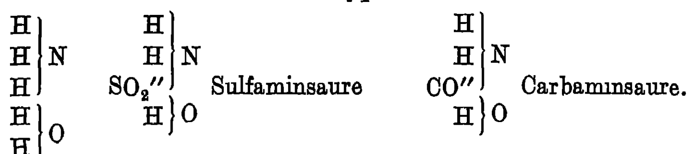


[1]) In den folgenden Zitaten sind kleine Änderungen angebracht, um die damalige, heute mißverständliche Ausdrucks- und Bezeichnungsweise der jetzigen anzupassen

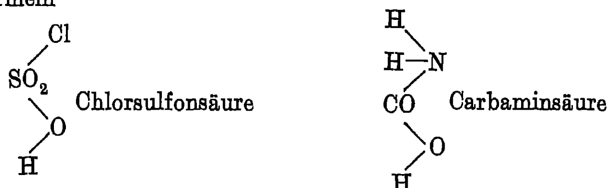
Es kann aber ein mehrwertiges Radikal auch die seiner Wertigkeit entsprechende Zahl von Wasserstoffatomen in einem Molekul des Typus ersetzen. Ferner kann es ofter in die Atomgruppe eintreten und so eine großere Anzahl von Molekulen der Typen vereinigen; man kann so die Pyrophosphor- oder die Pyroschwefelsaure vom verdreifachten bzw. verdoppelten Typus Wasser ableiten. Schließlich konnen, und dies ist überaus wichtig, durch mehrwertige Radikale auch Moleküle verschiedener Typen vereinigt werden, und so entstehen die Verbindungen von gemischtem Typus. Es ist z. B unter dem Einfluß des zweiwertigen SO_2-Radikals eine Vereinigung vom Salzsaure- mit dem Wassertypus moglich:



oder des Ammoniak- mit dem Wassertypus:



Etwas anderes als solche Verbindungen „gemischter Typen“ stellen die früheren „gepaarten Verbindungen“ auch nicht dar. Der ungeheure Fortschritt aber liegt darin, daß nun aus KEKULÉs Formeln, in denen die konstante Wertigkeit eine Rolle spielt, die Art erkenntlich ist, wie die Paarlinge zusammenhängen. Diese Formeln stehen unsern heutigen, durch Valenzstriche gekennzeichneten Konstitutionsformeln



bereits außerordentlich nahe und gingen auch sehr bald in solche uber. Sie zeigen ferner, wie die Bindung von Paarling zu Paarling nicht andersartig ist, als die Atombindung im Grundtypus selber, und öffnen so den Weg zur Erkenntnis des Wesens der Radikale, die nun nicht mehr als etwas Besonderes, Eigenartiges und in sich Abgeschlossenes angesehen zu werden brauchen, sondern sich als ein Bruchteil des Molekuls erweisen. In der Tat erkennt KEKULÉ nunmehr die Radikale als „nichts weiter als die bei einer Zersetzung gerade unangegriffen bleibenden Reste. In einer Substanz kann also, je nachdem ein großerer oder geringerer Teil der Atomgruppe angegriffen wird, ein kleineres oder großeres Radikal angenommen werden.“ So kann man in der Schwefelsaure das Radikal SO_4, aber auch dasjenige SO_2 erkennen, je nachdem, ob man sie durch Salzbildung in SO_4K_2 oder durch Chloridbildung in SO_2Cl_2 verwandelt. Die Wertigkeit dieser Radikale ist, wie nun ohne weiteres erkenntlich ist, einzig davon abhängig, wieviele und welche Atome von dem Molekul abgeschalt wurden, welches zum Radikal abgebaut worden ist.

So liefert das Molekül CH_4, das ja an sich kein Radikal ist, ein solches von einwertiger Natur, wenn man ihm ein Wasserstoffatom entzieht, durch Verlust von zwei Wasserstoffen entsteht ein zweiwertiges, durch solchen von drei Wasserstoffen ein dreiwertiges Radikal. So erklärt sich durch Substitution gleichwertiger Atome die Reihe CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4[1]). So erklärt sich ferner durch Eintritt des einwertigen NO_2-Radikals die Reihe Benzol, Nitrobenzol, Dinitrobenzol.

Hier ist zum ersten Male die Bedeutung der Valenz in ihrem vollen Umfange erkannt und die Erkenntnis trägt sofort ihre Früchte: sie führt zur Aufdeckung der Konstitution der Verbindungen und zur Beurteilung der Möglichkeit der Substitution[2]). Die Tragweite der Entdeckung wurde aber sogar von Kekulé selbst erst allmählich erkannt. Anfangs war er „weit davon entfernt, behaupten zu wollen, daß die hier gegebene Anschauungsweise vor der (damals) gewöhnlichen in allen Fällen den Vorzug verdient". Man kann es kaum verstehen, daß er selbst noch ein Jahr darauf[3]) „auf Betrachtungen der Art nur untergeordneten Wert" legt. Hat man auch „unter Substitution von jeher eine Vertretung einer gewissen Anzahl von Atomen durch eine äquivalente Menge anderer Atome verstanden", so hat er doch nun seinerseits die Äquivalenz durch den neuen Begriff der Valenz erst erklärt. Und sofort nach Aufstellung dieses Begriffes gelingt ihm eine Klassifikation der chemischen Reaktionen[4]), die sich bis heute als die geltende erhalten hat. Die Kenntnis der Wertigkeit erweist sich als Leiterin bei der Beurteilung des gegenseitigen Austausches von Atomen und Radikalen. Sie beherrscht also die eine Klasse der Reaktionen, die Kekulé als „wechselnde Zersetzung oder doppelten Austausch" bezeichnet. Sie ermöglicht auch die Kontrolle des Vorliegens der zweiten Reaktionsart „Vereinigung mehrerer Moleküle durch Umlagerung eines mehratomigen Radikals" (z. B. $H_2O + SO_3 = H_2SO_4$). Wo schließlich die Verwendung der Wertigkeit versagt, liegt die dritte und letzte mögliche Reaktionsart vor: „Direkte Addition" ($NH_3 + HCl = NH_4Cl$; $PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$).

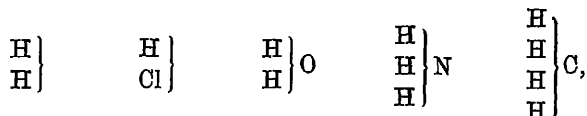
„Gewisse Ideen liegen zu gewissen Zeiten in der Luft; wenn der eine sie nicht ausspricht, tut es kurze Zeit nachher ein anderer."[5]) Wieweit Franklands und Odlings Ausführungen in Kekulés Unterbewußtsein nachgewirkt haben, läßt

[1]) Ann. **106**, 129 (1858). Hier ergibt sich durch Analogieschluß, daß der Kohlenstoff vierwertig ist, vgl. auch schon Ann. **104**, 133 (1857), Anm. — [2]) Es darf jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß H. Kolbe, Ann. **75**, 211 (1850) gewisse Substitutionsvorgänge bereits vor Kekulé richtig erkannt und gedeutet hat. Berzelius hatte an der Existenz zusammengesetzter Radikale festgehalten und dieselbe durch die geglückte Isolierung des Cyans und des Kakodyls für tatsächlich erwiesen erachtet. Er sah in ihnen unveränderliche Atomgruppen, in denen ein Austausch von Elementen, vor allem gegen solche von entgegengesetzt elektrochemischem Charakter, nicht oder wenigstens nicht ohne gänzliche Veränderung der Eigenschaften erfolgen könne. Demgegenüber erkannte Kolbe, daß die organischen Radikale veränderliche Atomgruppen seien, in denen sogar die stark negativen Reste Cl, Br, NO_2 an die Stelle des als elektropositiv geltenden Wasserstoffes treten können, ohne daß eine völlige Veränderung der Eigenschaften erfolgen müsse. Über Kolbes Anteil vgl. die historisch-kritische Studie über das Verhältnis der Valenzlehre zur elektrochemischen Theorie von A. Rau, J. pr. Ch. (2) **20**, 209 (1879). — [3]) Ann. **106**, 159 (1858). — [4]) Über die Konstitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs. Ann. Phys. **106**, 129 (1858). — [5]) Kekulé, Ber. **23**, 1304 (1890).

sich nicht feststellen, in später erschienenen Auflagen seines Lehrbuches erwähnt er sie nicht und bei anderer Gelegenheit[1]) sagt er: „Wenn ich mich nicht täusche, bin ich derjenige, welcher den Begriff der Atomigkeit (d. h. Wertigkeit) der Elemente in die Chemie eingeführt hat.“ Jedenfalls hat er ihn zuerst definiert.

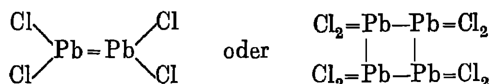
Ob er dabei der erste war, der ein Gefühl für die richtigen Verhältnisse besessen hat, mag fraglich sein; manche Chemiker schreiben dies Verdienst KOLBE zu, der sicherlich in vieler Beziehung schon richtig gesehen hat, ohne aber seiner Ahnung den entscheidenden Ausdruck geben zu können. Er hatte bereits die organischen Körper als Abkömmlinge anorganischer Verbindungen betrachtet, aus denen sie durch wunderbar einfache Substitutionen entstanden seien[2]), und er leitet die Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren sämtlich vom gleichen Grundkörper, der Kohlensäure, ab, eine Ableitung, die ihm eben nur gelang, weil allen diesen Verbindungen der vierwertige Kohlenstoff zugrunde liegt. KEKULÉs Ausweg aus der Sackgasse der alten Theorien fand aber KOLBE nicht. Es ist wohl so, wie BLOMSTRAND[3]) es einschätzt: „KOLBE lieferte die entscheidenden Beweise für die Sache an und für sich, KEKULÉ hat zur näheren Fixierung derselben wesentlich beigetragen“ und: „Kaum möchte ein anderer Chemiker mit demselben Rechte wie KOLBE als Urheber der Lehre von der Sättigungskapazität des Kohlenstoffs angesehen werden dürfen.“ Es sind aber nicht alle Historiker der Chemie dieser Meinung[4]).

§ 8. Die Festlegung einiger fundamentaler Wertigkeiten. Die Selbstverkettung. Die Herleitung bestimmter Wertigkeit ergab sich zuerst aus den Typen



die sich als die Wasserstoffverbindungen 1-, 2-, 3- und 4-wertiger Elemente herausgestellt hatten. Nachdem überhaupt der Wertigkeitsbegriff erfaßt war, folgte aus der Existenz dieser Typen die Einwertigkeit der Elemente Wasserstoff und Chlor, die Zweiwertigkeit des Sauerstoffs, die Dreiwertigkeit des Stickstoffs und die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs. Aus den Nebentypen bzw. aus Analogieschlüssen folgte weiter die Einwertigkeit der übrigen Halogene, die Zweiwertigkeit von Schwefel, Selen und Tellur, und die Dreiwertigkeit von Arsen und Antimon. Aber bezüglich etwaiger anderer Wertigkeiten dieser Elemente fehlten die exakten Grundlagen, ebenso für die Wertigkeit der meisten anderen Elemente, wenn man nicht auf bloße Analogieschlüsse abstellen wollte. Das periodische System, das später vielfach Klarheit zu bringen vermochte, war damals noch nicht aufgestellt, und aus der bloßen Analyse war zwar die Äquivalenz herzuleiten, nicht aber das Atomgewicht, es sei denn, daß ein Element in mehreren Oxydationsstufen vorkam oder daß Isomorphismus oder spezifische Wärme unzweideutige Hinweise gaben. So ließ sich z. B. die Wertigkeit des Bleies nicht einwandfrei feststellen. Die Analyse des Chlorides führte zwar zur Formel $PbCl_2$, aber die Existenz des Bleimethyls, $Pb(CH_3)_4$, zeigte dies Element gleichzeitig als vierwertig, so daß auch für das Chlorid die Verkettungsformel.

[1]) Z. Ch. 1864, 689. — [2]) Vgl. Ann. 113, 293 (1859). — [3]) Chemie der Jetztzeit. Heidelberg 1869, 110, 133. — [4]) Vgl. HJELT, S. 221; Über den Einfluß der Valenzlehre auf die chemische Theorie: WANKLYN, Phil Mag (4) 31, 283 (1866), Betrachtungen über Wertigkeitslehre. CLARKE, Chem. N. 23, 89 (1871).



in Betracht gezogen wurde[1]) In ahnlicher Weise mußte das **Eisen**, der Verbindung Fe_2Cl_6 nach, ebenso das **Aluminium** gemaß der Verbindung Al_2Cl_6 mehr als dreiwertig sein.

Die Möglichkeit, daß sich mehrere gleichartige Atome unter Verwendung ihrer Valenzen aneinanderketten konnen, die bekanntlich in der Chemie des Kohlenstoffs die allergroßte Bedeutung hat, war schon gleich bei Aufstellung der Valenzlehre von KEKULÉ[2]) und gleichzeitig von COUPER[3]) erkannt worden. Nur unter Annahme solcher Verkettung ließ sich die fast ausnahmslos auftretende **Vierwertigkeit des Kohlenstoffs** erklären, die bei den Verbindungen mit nur **einem** Kohlenstoffatom, wie CH_4, dessen Chlorderivaten, CO_2, $COCl_2$, CS_2 usw. sofort in die Augen springt Bei Verbindungen, die mehrere Kohlenstoffatome enthalten, wird bei Annahme der Selbstverkettung „ein Teil der Affinitat des einen gegen einen ebenso großen Teil der Affinitat des andern gebunden" (KEKULÉ).

Eine bis heute nicht geklarte Frage ist, wie weit man die Verkettung gleichartiger Atome auch bei anderen Elementen als Kohlenstoff in Valenzformeln annehmen darf[4]) Ihre Losung hangt, wie wir jetzt wissen, von der Kenntnis der Polaritat der Molekule ab. Die Erfolge der Kohlenstoffchemie verlockten anfangs dazu, der Moglichkeit der Selbstverkettung eine allgemeine Ausdehnung zu geben. Wir sahen oben, wie man aus der Existenz der Molekule Fe_2Cl_6 bzw. Al_2Cl_6 auf eine hohere als Dreiwertigkeit des Eisens oder Aluminiums schloß. Selbst heute sind wir uns nicht vollig klar darüber, ob man etwa in den Mercuroverbindungen mit ausschließlich zweiwertigem Quecksilber zu rechnen habe, ob im Borwasserstoff, B_2H_6, das Bor, wie der Kohlenstoff im Äthan, vierwertig sei, ob in Verbindungen wie S_4N_4 oder $P_{12}H_6$ Valenzbeziehungen zwischen gleichartigen Atomen bestehen, die denen des Kohlenstoffs ahnlich sind oder nicht Auf diese Dinge wird spater noch ausfuhrlich einzugehen sein.

Jedoch wissen wir heute, daß es Kräfte **verschiedenartiger** Natur sein konnen, welche die Aneinanderkettung gleichartiger Atome bedingen, daß z. B. die Verkettung zweier **Kohlenstoffatome** ein anderer Vorgang ist, als die Verknüpfung zweier **Aluminium**- oder **Eisenatome** in deren Halogenverbindungen. Es war nur eine Umschreibung der Vorgänge, als M. TRAUBE[5]) darauf hinwies, daß man zwar fur das Aluminium**atom** keine andere als die Dreiwertigkeit annehmen durfe, daß aber zwei Atome „unter gegenseitiger Sattigung ihrer Valenzen ein **Molekül** bilden, das als solches, ohne direkten Zusammenhang mit den Valenzen seiner Atome,

[1]) LOTHAR MEYER, Mod Theorien der Chemie 4 Aufl., 338. – [2]) Ann **106**, 154 (1858). – [3]) C. r. **46**, 1157 (1858); Ann. Chim. Phys (3) **53**, 469 (1858). – [4]) COUPER erkennt bereits sehr richtig, daß der Kohlenstoff durch die Fahigkeit seiner Verkettung mit gleichen Atomen eine **Sonderstellung** unter den Elementen einnimmt. Er unterscheidet „affinité de degré" und „affinité élective", und versteht unter ersterer etwas ahnliches wie die heutige Wertigkeit, unter letzterer aber die Fahigkeit, diese Wertigkeit gegenuber anderen Elementen zum Ausdruck kommen zu lassen (Wahlverwandtschaft); die **Wahlverwandtschaft** gegenuber **seinesgleichen** erkennt er als für Kohlenstoff charakteristisch Indem er die „affinités électives" durch **Striche** zum Ausdruck bringt, schafft er ubrigens gleichzeitig die **Konstitutionsformeln**, deren wir uns noch heute bedienen und deren konkrete Natur die chemische Forschung so glucklich unterstutzt hat. – [5]) Ber. **19**, 1117 (1886).

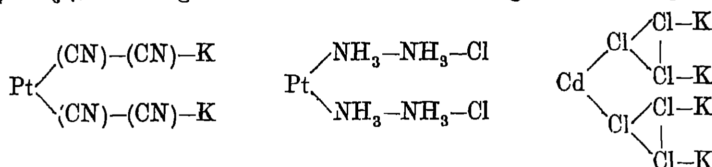
sechswertig ist". Alle Aluminiumverbindungen seien also solche des Moleküls. Es ist nicht ersichtlich, wie bei der Molekülbildung neue Valenzen entstehen sollen. Die Beschäftigung mit den Molekülverbindungen war aber damals noch nicht intensiv genug, um verstehen zu lassen, daß es sich im Al_2Cl_6 um eine Molekülverbindung von 2 $AlCl_3$ handelt, die mit den (Haupt)valenzen der Komponenten nichts zu tun hat. Jedoch hat bereits RICHARZ[1]) ganz richtig erkannt, daß es sich bei derartigen Verkettungen um eine andere Art von Kräften handeln müsse, als diejenige ist, welche die gewöhnlichen Valenzen hervorruft.

Die Annahme der Bindung von Atom zu Atom gleichen Elementes ist übrigens auch zur Zeit von KEKULÉ und COUPER nicht völlig neu gewesen. Sie erinnert an die Annahme der Doppelatome von BERZELIUS (vgl. S. 4), ist aber insofern von ihr verschieden, als sie eine höhere als die Einwertigkeit zur Voraussetzung der Bindung macht, wenn die Möglichkeit bestehen soll, daß noch andere Elemente an das Molekül herantreten. „Wenn der Wasserstoff", sagt COUPER, „sich mit sich selbst verbinden könnte, so müßte man die Verbindungen H_4Cl_4, H_6Cl_6, H_8Cl_8 bilden können." Wenn einwertige Atome sich untereinander binden, so kann zwar gleichfalls ein Molekül entstehen (H_2, Cl_2), aber dies ist bereits gesättigt, es hat keine freien Valenzen mehr. –

Die Annahme der Selbstverkettung bei vielerlei Elementen führte schematisch zu sehr bequemen Resultaten. Setzt man sie beim Sauerstoff voraus – wo sie ja in den Peroxyden auch heute noch nicht abzustreiten ist –, so ergeben sich als Formeln der Perchlorsäure bzw. Schwefelsäure:


Cl–O–O–O–O–H bzw. H–O–O–S–O–O–H,

in denen die Wertigkeit des Chlors bzw. Schwefels die gleiche geblieben ist wie im Chlor- bzw. Schwefelwasserstoff. Sämtliche Sauerstoffsäuren des Chlors ließen sich so unter Zugrundelegung der Einwertigkeit dieses Elementes formulieren. Durch solche Kettenformeln hat man später sogar die Konstitution komplizierter Komplexverbindungen erklären wollen, z. B. die von $K_2Pt(CN)_4$, $PtCl_2, 4\,NH_3$[2]), oder von K_4CdCl_6[3]), allerdings beim Chlor unter Erhöhung seiner Wertigkeit:



Die sehr zahlreichen Gründe, die gegen die Annahme solcher Formeln sprechen, sind zu bekannt, als daß sie hier aufgeführt werden müßten. Die Deutung dieser Verbindungen geschah später bekanntlich in ganz anderer Weise. Schon BLOMSTRAND[4]) hat für die Perjodsäure, für die Säuren des Schwefels u. a. m. ganz richtig erkannt, daß die Kettenformeln sich mit den chemischen Tatsachen nicht in Einklang bringen lassen und daß wenigstens bei denjenigen Verbindungen, die wir heute als Hauptvalenzverbindungen bezeichnen, von der Konstanz der Wertigkeit abgegangen werden muß. Schon allein die Tatsache, daß die unterchlorige Säure labiler ist als die Perchlorsäure, sprach damals genügend gegen die

[1]) Ber. 21, 1675 (1888). – [2]) BLOMSTRAND, 331. – [3]) J. REMSEN, Am. chem. J. 11, 291 (1889), 14, 81 (1892). – [4]) BLOMSTRAND, S. 167.

Kettenformel. Daß gerade BLOMSTRAND selbst für die Koordinationsverbindungen die Kettenformeln eingeführt hat, ist ein merkwürdiges Zusammentreffen[1].

§ 9. Der Streit um die Konstanz der Wertigkeit. Es gibt Erkenntnisse, welche schlaglichtartig das Dunkel erhellt und ganze Wissensgebiete plötzlich durchleuchtet haben. Die Feststellung des Begriffes der Wertigkeit der Elemente hat zu diesen nicht gehört. Die Auswirkung dieser Erkenntnis war teilweise schon vorausgenommen, teilweise folgte sie erst langsam später nach, ähnlich wie der Sonnenaufgang selbst keine sehr bedeutende Vermehrung der Helligkeit bewirkt; die ihm vorangehende Dämmerung hat allmählich das Dunkel gelichtet und die Erkenntnis der Erscheinungen ermöglicht, schon bevor das Tagesgestirn selbst dem Auge sichtbar wird. So ist auch der Begriff der Wertigkeit nicht plötzlich erstanden, sondern er hat sich aus der Gesamtheit der Erfahrungen ergeben. Er ist weniger durch einzelne grundlegende Experimentalarbeiten, als durch die allmählich fortschreitende Reifung der Ansichten ans Licht gekommen. Das sieht man an seiner vielfachen Behandlung in den zahlreichen Lehrbüchern, die um das Jahr 1860 erschienen oder neu herausgegeben sind (diejenigen von ERLENMEYER, KEKULÉ, GERHARDT, KOLBE, LIMPRICHT, ODLING, HOFMANN u. a.). Die Erkenntnis, daß der Wertigkeit der Elemente eine außerordentliche Bedeutung zukomme, hat sich dann im siebenten Jahrzehnt des 19. Jahrhunderts allmählich durchgesetzt.

Aber es war noch keine Einigung darüber erzielt, was man eigentlich als Wertigkeit anzusehen hatte und wie dieselbe zu definieren sei. Und da unausgesprochener oder ausgesprochenerweise die Definition von verschiedener Seite verschieden gegeben wurde, bestanden besonders in der quantitativen Beurteilung dieser Eigenschaft unter den Chemikern noch Differenzen, deren erheblichste darin zum Ausdruck kam, ob man die Wertigkeit eines Elementes als konstant oder als veränderlich aufzufassen habe. Verschiedene Autoren haben ihre und ihrer Vorgänger Ansicht darüber in Büchern ausführlich niedergelegt, von denen besonders BLOMSTRAND[2]), LOTHAR MEYER[3]) und AD. WURTZ[4]) genannt seien.

Die Mehrzahl der Chemiker sahen die Valenz als veränderlich an, wenigstens diejenige der Elementatome, wenn nicht die der Radikale. KEKULÉ dagegen erhob seine gewichtige Stimme für die Unveränderlichkeit der Valenz, und MENDELEJEFF, LADENBURG, ABEGG u. a. schlossen sich ihm an. Der Begründer der Valenzforschung, FRANKLAND, hatte in seiner einführenden Arbeit (vgl. S. 13) seinen vergleichenden Betrachtungen die Arsenverbindungen AsS, As_2O_3 und As_2O_5

[1]) Immerhin muß betont werden, daß die von ihm angenommenen Verkettungen anderer Natur sind als diejenigen, welche einer Formel K–O–O–O–O–Cl zugrunde liegen. Er sieht nämlich (Ber. 4, 40, 639 [1871]) in den Komplexverbindungen „gepaarte" Verbindungen fast im Sinne von BERZELIUS, und nimmt in den in ihnen enthaltenen Molekülen extraradikale Angriffspunkte an, die sich von den intraradikalen unterscheiden. So gibt er für Ammoniak das Symbol |___|, in welchem die Punkte die intraradikalen, die senkrechten Striche die extraradikalen Angriffspunkte darstellen, und eine Verkettung zweier Ammoniakmoleküle, wie sie oben formelmäßig ausgedrückt wurde, wurde in der Sprache seiner Symbole wie folgt aussehen: |_·_.—┬—. — [2]) Chemie der Jetztzeit. Heidelberg 1869, vgl. S. 102 bis S. 189. — [3]) Moderne Theorien der Chemie. 4. Aufl. Breslau 1880, vgl. besonders S. 325 bis 377. — [4]) Die atomistische Theorie. Leipzig 1879, vgl. besonders S. 203 bis 249.

oder die Zinnverbindungen SnO und SnO_2 zugrunde gelegt. Ihm war offenbar der Gedanke gar nicht gekommen, daß die Valenz unveränderlich sein könne. Die wechselnde Valenz für Stickstoff hatte ebenso GERHARDT in seinem Lehrbuche (1854) angenommen; WILLIAMSON, WURTZ, COUPER, KOLBE[1]) und VAN KERKHOFF[2]) hielten sie auch für andere Grundstoffe gegeben. Von besonderem Interesse ist die Auffassung KOLBES, daß wechselnde Valenz schon deshalb vorliegen müsse, weil die Elemente sich nicht nur in konstanten, sondern auch in multiplen Proportionen vereinigen. Wir sehen hier endlich die Herleitung des Valenzbegriffes aus dem Proportionengesetz, die schon so lange hätte erfolgen können. Die wechselnde Valenz ist „der erneuerte Ausdruck für das alte Gesetz der multiplen Proportionen". Der erste, der übrigens ausdrücklich auf das Vorliegen verschiedener Sättigungsstufen hingewiesen hatte, war wohl ebenfalls KOLBE[3]) gewesen.

Die Chemiker dieser Richtung sahen immerhin als besonders wichtige Valenzstufe diejenige an, in der die Valenz den höchsten Wert besitzt, in der also, wie ERLENMEYER[4]) sich ausdrückt, gesättigte Verbindungen vorliegen, während diejenigen niederer Valenzstufen ungesättigt sind. ERLENMEYER hatte von „Affinivalenten" gesprochen, die er als jeweilig mit der Einheit H korrespondierend ansah. Für den höchsten fünfwertigen Stickstoff betrug die Größe des Affinivalentes 14/5 oder 2,8, für den sechswertigen Schwefel 32/6 oder 5,33. Er nahm an, daß die Zahl dieser Affinivalente eine ganz bestimmte, unveränderliche sei, daß aber nicht alle diese Affinivalente in Tätigkeit zu treten brauchten.

Der Versuch ERLENMEYERS, die Äquivalente der Atome unter Berücksichtigung des „Affinivalentgewichtes" als Einzelwesen zu betrachten, ist übrigens nicht glücklich. Um mit BLOMSTRAND[5]) zu reden, hat ein aus einer Billardkugel herausgeschnittenes Drittel nicht mehr die Verwendungsfähigkeit, wie im Verband mit den übrigen zwei Dritteln, es ist unnütz geworden. So hat auch ein Fünftel eines Stickstoffatoms an sich keine Funktion; zwei Hälften eines Äthylenmoleküls sind kein Äthylen mehr. Affinivalente, d. h. diejenigen Atomteile, denen ein Äquivalentgewicht zukommt, haben höchstens eine abstrakte Bedeutung.

Die Kenntnis der verschiedenen Anschauungen, die in den sechziger Jahren bezüglich der Konstanz der Valenz herrschten, vermittelt am besten die Darlegung eines Streites, der damals zwischen WURTZ und NAQUET[6]) einerseits und KEKULÉ[7]) anderseits ausgetragen wurde, von denen die ersten die Veränderlichkeit, der letztere die Unveränderlichkeit der Valenz verteidigte. Beide haben in ihrer Art recht. Wenn auch KEKULÉ in Einzelheiten weit vorbeigreift, so erkennt er doch schon damals den Unterschied zwischen Hauptvalenz- und Koordinationsverbindungen, der erst viel später seiner Bedeutung nach gewürdigt wurde und den er übrigens schon früher (vgl. S. 18) proklamiert hatte.

NAQUET bespricht die Wertigkeit der Elemente Schwefel, Selen, Tellur und Sauerstoff. In Erkenntnis der verschiedenen Definitionsmöglichkeit der Wertigkeit

[1]) J. pr. Ch. (2) 4, 241 (1871). – [2]) Arch. Néerland 1, 68 (1867). – [3]) Lehrb., 1854. – [4]) Z. Ch. 6, 65, 97, 609 (1863), 7, 1, 72, 628 (1864); vgl. auch sein Lehrbuch der organischen Chemie I, 22. – [5]) Chemie der Jetztzeit, 84, 120. – [6]) C. r. 58, 381, 675 (1864), Z. Ch. 7, 679 (1864). – [7]) C. r. 58, 510 (1864), Z. Ch. 7, 689 (1864).

macht er darauf aufmerksam, daß man von zwei verschiedenen Dingen rede, wenn man den *maximalen* Substitutionswert und wenn man den jeweiligen, der nicht der maximale zu sein braucht, erörtert. Maximal könne natürlich nur ein Wert sein, außerdem aber können noch geringere Werte in Erscheinung treten. Für Schwefel, Selen und Tellur hatte man bis dahin meist die Zweiwertigkeit angenommen, im Hinblick auf ihre Wasserstoffverbindungen und viele andere, es sei aber zweifellos, daß diese Elemente auch vierwertig auftreten können, im Hinblick auf ihre Halogenverbindungen, wie SCl_4. (Von sechswertigem Schwefel spricht Naquet noch nicht.) In Anbetracht der großen Ähnlichkeit des Sauerstoffs mit dem Schwefel sollte man nun auch für den Sauerstoff Vierwertigkeit voraussetzen, aber solche sei niemals beobachtet. Ist sie demnach abzustreiten? Nach Naquet *nicht*, denn das Nichtauftreten einer Wertigkeit beweist nicht immer ihr Nichtvorhandensein. *Blei* z. B. ist gegen die meisten Reste und Elemente zweiwertig, gegen einige wenige aber vierwertig. Es ließe sich nun wohl denken, daß diese wenigen bisher noch unbeobachtet geblieben sind, ja, daß überhaupt keine vierwertigen Verbindungen herstellbar sind, *obgleich* das Element wirklich vier Angriffspunkte hatte. Denn es sei nicht genügend, daß die Angriffspunkte *vorhanden* seien, es müsse auch das *Gegenelement* so beschaffen sein, daß es von diesen Angriffspunkten *Gebrauch machen* könne, die man sich roh wohl als Haken besonderer Form vorstellen könne. Überhaupt sei ja wohl die Reaktionsfähigkeit eines Atoms von unbekannten Eigenschaften desselben, wie Form, Volumen usw. abhängig. So kann nun sehr wohl auch der *Sauerstoff* vierwertig sein, aber es sei bisher noch kein Element gefunden, welches die vier Wertigkeiten *auszunutzen* versteht, und es sei sogar möglich, daß überhaupt kein solches Element existiere, was dennoch der Tatsache keinen Eintrag tut, daß der Sauerstoff *von Natur* vierwertig ist.

In dieser Arbeit eilt Naquet in drei Punkten seiner Zeit weit voraus. Erstens in der vollen Erkenntnis dessen, daß die Verbindungsfähigkeit einer Gruppe oder eines Atoms vom *Gegenatom* abhängig ist, daß sie also in sich nichts Absolutes ist. Zweitens in der Erkenntnis, daß man aus den *beobachteten* Oxydationsstufen nicht auf die überhaupt *möglichen* schließen darf, wie dies viel später Lothar Wöhler, z. B. für Metalloxyde gezeigt hat. Drittens darin, daß die *Form* der Moleküle von wesentlichem Einfluß auf ihre Wertigkeitsbetätigung ist.

Kekulés Antwort befaßt sich hauptsächlich damit, ob überhaupt eine verschiedenartige Definition der Wertigkeit unter Berücksichtigung von nicht maximaler erlaubt ist. Er meint, daß die „Atomizität (Wertigkeit) der Grundstoffe eine fundamentale Eigenschaft der Atome sei, welche ebenso unveränderlich sei wie die Atomgewichte.“ Die Tatsache, daß Verbindungen existieren, aus deren Formel die Wertigkeit des Elementes nicht ohne weiteres erkennbar ist, erklärt Kekulé aus zwei Annahmen:

1. Die Wertigkeit ist scheinbar zu *klein*. Beispiel: Mercuroverbindungen. In diesen ist das Quecksilber nach wie vor zweiwertig, eine Wertigkeit wird aber dadurch verbraucht, daß sich zwei Quecksilberatome aneinanderketten. Wir haben es mit $(Hg_2)''$ zu tun. Kekulé nimmt hier also die gleiche Verkettung der Atome an, die ihn bei Kohlenstoff zu großen Erfolgen geführt hatte. In der Tat ist es nicht nötig, im Äthan dreiwertigen Kohlenstoff anzunehmen.

2. Die Wertigkeit ist scheinbar zu groß. Beispiele: PCl_5, NH_4Cl, $SeCl_4$ und JCl_3. Es handelt sich hier um Verbindungen „zweiter Ordnung“ Sie sind aufzufassen als PCl_3,Cl_2, NH_3,HCl, $SeCl_2,Cl_2$ und JCl,Cl_2 Diese Verbindungen verdanken ihre Zusammensetzung nicht nur der Wertigkeit der Einzelatome, sondern noch einer weiteren Fähigkeit der Moleküle, sich miteinander zu vereinigen. Sie unterscheiden sich in ihrem Verhalten von denen erster Ordnung dadurch, daß sie im Gaszustand nicht beständig sind.

Kekulé sucht hier also die Unveränderlichkeit der Valenz dadurch zu retten, daß er die später als Nebenvalenz- oder Koordinationsverbindungen bezeichneten Substanzen (Molekularverbindungen) von den Hauptvalenzverbindungen absondert Daß er diesen Unterschied erkannt hat, ist eine geniale Leistung, die es verzeihlich macht, daß er über das Ziel hinausgeht, alles mit der Konstanz der Valenz deuten will und sogar einen Schluß zieht, der an Sophismus nichts zu wünschen läßt. Er schreibt nämlich im Hinblick darauf, daß Naquet aus der Formel JCl_3 auf die Dreiwertigkeit des Jodes schließen will· „Ein derartiges Raisonnement läßt sich nicht mit Gründen bekämpfen, es führt sich selbst ad absurdum. Es genügt in der Tat, wenn die Dreiwertigkeit des Jodes angenommen wird, die Verbindungen PJ_3 und TeJ_4 zu betrachten, um sich zu überzeugen, daß der Phosphor neunwertig und die Wertigkeit des Tellurs gleich 12 ist. Und da weiter das Chlor offenbar gleiche Wertigkeit besitzt wie das Jod, so beweist die Existenz der Verbindung JCl_3, daß das Jod nicht mehr drei-, sondern neunwertig ist usf.“ Kekulé fängt sich hier in der Schlinge seiner eigenen Gedanken, indem er doch wieder die Konstanz der Wertigkeit voraussetzt und nicht einsieht, daß das Jod im TeJ_4 eben nicht dreiwertig zu sein braucht.

Diejenigen Chemiker, welche nur eine Wertigkeit als bestehend zugeben, werden vor die Frage gestellt sein, welches denn die eigentliche Wertigkeit eines Elementes ist, wenn dasselbe sich in verschiedenen Stufen verbindet. Häufig wird diese Frage mit völliger Willkürlichkeit behandelt; eine beliebige Verbindung wird als der „Valenz“ der Elemente entsprechend herausgegriffen, alle übrigen gelten als Molekülverbindungen[1]). Selbst der so logisch denkende Kekulé beantwortet diese Frage in sehr angreifbarer Weise. Er ersieht die wahre Wertigkeit aus der Weise, wie sich die Elemente am liebsten verbinden und welche Zahl für die Annahme am besten paßt. Für Phosphor z. B. schließt er auf die Dreiwertigkeit, „vielleicht nur“, meint Blomstrand[2]), „weil die Typen älter sind als die Wertigkeit (der Typus PH_3 war ja anerkannt), obgleich doch der Phosphor viel ‚lieber‘ fünfwertige Verbindungen hervorbringt “

Naquet hat die Schwäche der Kekuléschen Beweisführung richtig erkannt. Er leugnet nicht die Existenz von Koordinationsverbindungen, aber er sieht dieselben nicht dadurch definiert, daß sie im Gaszustand zerfallen, denn bei mehr oder weniger hoher Temperatur zerfallen auch solche Körper, die Hauptvalenzverbindungen sind. Für ihn ist das Kriterium der Koordinationsverbindung darin gegeben, daß diese bei chemischen Umsetzungen nicht im ganzen, sondern in ihren Einzelbestandteilen reagieren So sind z. B. die Kristallwasserverbindungen

[1]) Z. B. Glücksmann, Über die Quantivalenz Leipzig u. Wien 1891, Ref. Z. phys. Ch. **9**, 524 (1892) — [2]) Chemie der Jetztzeit, S 122.

Molekularverbindungen. Phosphorpentachlorid aber reagiert durchaus als einheitlicher Körper.

KEKULÉs Ansicht von der Unveränderlichkeit der Valenz wurde dennoch noch lange auch von hervorragenden Chemikern geteilt. MENDELEJEFF[1]) sieht in der Annahme wechselnder Valenz schon beinahe ein Aufgeben des Valenzbegriffes selber. „Der Anfang zum Verfall dieser Lehre ist durch die Annahme von dem wechselnden Wert von den freien Affinitäten, von der latenten Wertigkeit gemacht, denn die Grundprinzipien dieser Lehre haben dadurch ihren Halt verloren.“ Nicht viel anders drückt sich LADENBURG aus[2]).

Recht überzeugend hat dagegen BRAUNER[3]) für eine Reihe anorganischer Elemente dargetan, daß man ohne die Annahme inkonstanter Valenz die Verbindungen nicht erklären kann, indem er auf die flüchtigen Halogenverbindungen der Metalle hinwies. Wenn es beim Phosphor noch als möglich erscheint, das Pentachlorid vom dreiwertigen Element abzuleiten, indem man es als Molekularverbindung PCl_3, Cl_2 auffaßt, so geht dies für das Fluorid PF_5 nicht mehr an, weil dies ohne Zersetzung verflüchtigt werden kann. Vielleicht noch schlagender spricht aber die Existenz des Chromhexafluorids und des Wolframhexachlorids für die Annahme der Sechswertigkeit dieser Metalle, sowie des Manganheptafluorids für die Siebenwertigkeit des Mangans. Es wird danach niemand mehr das Kaliumpermanganat bzw. Kaliumchromat als



erklären wollen. In gleicher Weise folgt die Sechswertigkeit des Schwefels aus der Existenz der Verbindung SF_6. Da außerdem im Schwefelwasserstoff der Schwefel nicht anders als zweiwertig angenommen werden kann, so ist die Möglichkeit des Vorkommens von Elementen in Verbindungen mit verschiedener Wertigkeit nicht mehr anzuzweifeln.

In Übereinstimmung mit dem oben Dargelegten spricht BRAUNER folgende Sätze aus, denen wir uns noch heute anschließen können: „Die Elemente besitzen eine bestimmte höchste Sättigungskapazität (Grenzwert), die aber nicht in allen Verbindungen erreicht wird. Der Grenzwert ist konstant, die Valenz aber veränderlich.“

Wenn man natürlich, wie viele Chemiker dies tun (z. B. HINRICHSEN[4])), unter Valenz nur die Maximalvalenz versteht, so ist selbstverständlich ein Wechsel derselben ausgeschlossen. Es kann dann aber nicht bestritten werden, daß häufig ein Teil der die Valenz bedingenden Kräfte unbenutzt bleibt und es tritt dann die erneute Frage auf, warum es möglich ist, daß ein solcher Restteil, und gerade einer von dieser Größe, bleibt.

Es wird im wesentlichen von der Definition der Valenz abhängen, ob man derselben einen konstanten oder einen wechselnden Wert zuzuerkennen hat. Eine Definition, wie sie A. WERNER gibt (vgl. S. 30), schließt schon durch sich selbst die Unveränderlichkeit der Valenz aus. Mit Recht weist JANOWSKY[5]) darauf hin,

[1]) Ann. Suppl. 8, 216 (1872). – [2]) Entwicklungsgeschichte der Chemie 1869, 308. – [3]) Monatsh. 3, 32 (1882). – [4]) Über den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre. Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. 7, 189 (1902). – [5]) Ber. 9, 696 (1876).

daß, wenn man die Valenz als einen konstruierten Begriff betrachtet, es sich überhaupt nicht darum handelt, zu fragen, ob sie konstant oder variabel ist, sondern nur, ob es logischer und vorteilhafter ist, ihr die eine oder die andere Bedeutung unterzulegen.

Die Entwicklung der Valenzlehre ist von jeher durch unklare Erfassung grundlegender Begriffe gehemmt worden. Auch für die Frage nach dem konstanten oder wechselnden Wert der Valenz erwies sich eine Verwirrung als verhangnisvoll, die durch Vermengung der Begriffe „Valenz“ und „Affinitat“ entstanden war. Indem man die den Atomen innewohnende chemische Kraft nicht als variabel ansehen wollte, verkannte man, daß diese Kraft (Affinität) zuweilen nicht zu voller Ausnutzung kommt, was sich in der Zahl der gebundenen Bestandteile bemerkbar macht. WURTZ war wohl der erste, der dies durchschaut hat. Aber selbst ausführlicher Hinweis auf dies Mißverständnis (z. B. durch MICHAELIS[1]) vermochte den Irrtum nicht auszurotten, der bis ins 20. Jahrhundert auch bedeutende Chemiker noch umfangen hielt (Vgl. „Definition der Valenz“, S. 29.)

Immer wieder mußte darauf hingewiesen werden, daß Valenzänderung eine Folge der Affinitätsanderung sein konne. Da wurde denn nun zuweilen ubers Ziel geschossen, indem die Valenz als etwas Konstantes und ihre mangelhafte Betatigung in nicht maximalvalenten Verbindungen nur als Folge eines Affinitatsdefizits betrachtet wurde. ABEGG und HINRICHSEN[2]) z. B. diskutieren die Bedeutung der Temperatur für die Verbindungsfahigkeit der Elemente in diesem Sinne, welche übrigens schon WURTZ (vgl S. 31) und andere klar erk
suchen darzulegen, daß die eigentliche Valenz konstant is
aussprechen, daß sie die „Maximalvalenz“ meinen. Für die Festlegung der „jeweiligen“ Valenz hätten ihre Ausführungen keine Bedeutung). Wenn bei hoher Temperatur, so meinen sie, PCl_5 in PCl_3 und Cl_2 gespalten ist, so ist diese Spaltung aus Grunden des Massenwirkungsgesetzes doch niemals vollstandig, man kann also nicht sagen, daß funfwertiger Phosphor bei der in Frage kommenden hohen Temperatur nicht besteht. In Verbindung mit Fluor ist er ja bei dieser Temperatur auch sehr wohl noch vorhanden. Wohl aber kann man sagen, daß bei dieser Temperatur die Affinität nicht ausreicht, die Pentavalenz in noch großerem Umfange in Erscheinung treten zu lassen. Was also mit der Temperatur wechselt, ist die Affinität, nicht die Valenz. Jedenfalls ist ein plötzliches Erscheinen und Wiederauftreten von Valenzen bei Temperaturwechsel ausgeschlossen. Übrigens wächst auch bei sinkender Temperatur der Maximalwert der Valenz nicht bis ins Unendliche, sondern eben nur bis zum maximalen Sattigungsvermogen, einer konstanten Größe. Wir kennen keine Kohlenstoffverbindung, die höher als vierwertigen Kohlenstoff enthält. In diesem Sinne ist also die (Maximal)valenz konstant, sie tritt nur nicht immer vollig in Erscheinung.

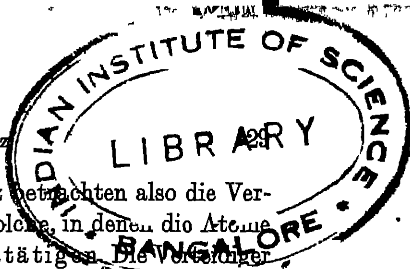
Die Maximalvalenz ist nach ABEGG und HINRICHSEN die den Elementen innewohnende typische Konstante. Eine geringere als die Maximalvalenz als zeitweise den Elementen zukommend anzunehmen, sehen sie als sinnlos an; tate man dies, so sage ihrer Meinung nach die Valenzlehre nichts anderes aus, als das Gesetz der konstanten Proportionen.

[1]) Ann. 164, 13 (1872). – [2]) Z. anorg Ch 43, 123 (1905).

Es läßt sich nicht verkennen, daß diese Stellungnahme einseitig ist. Es kann nur für Herleitungszwecke von Nutzen sein, einem System eine Eigenschaft unterzuschieben, die es unter den obwaltenden Umständen nicht besitzt und die es nur unter günstiger Veränderung der Umstände erhalten kann, die tatsächlichen, vor die Augen tretenden Eigenschaften aber zu leugnen oder als nebensächlich beiseite zu schieben. Wenn unter gegebenen Umständen sich die Fähigkeit zur Anlagerung anderer Atome oder Gruppen in bestimmter Weise gestaltet, so brauchen wir darin nicht nur eine Folge anderer Faktoren zu sehen, sondern können versuchen, die jeweilige Valenz und die anderen Faktoren in das Verhältnis von Ursache und Wirkung zu bringen. Die Valenz unter praktischen Bedingungen braucht nicht weniger eine grundlegende Eigenschaft zu sein als ihr virtuelles Extrem. Daß die praktische Valenz unter sie begleitenden Nebenumständen, wie zu geringer Affinität, von der virtuellen maximalen unterschieden ist, hindert nicht, daß sie doch in sich auch bestimmte Werte annimmt, die ebenfalls naturgegeben sind. Natürlich erlaubt die Maximalvalenz als Grenzfall besonders tiefe Einblicke in das Wesen der Valenz, aber auch die geringeren Valenzen sind Individuen, ihr Wechsel bei den verschiedenen Elementen ist durchaus spezifisch und durch bloße Annahme einer Abschwächung der Affinität, die ja bei allen Elementen mit steigender Temperatur wenigstens in ähnlicher Bahn verläuft, nicht allein zu erklären. Es darf dabei nicht übersehen werden, daß diejenigen niederen Valenzwerte, die nicht der Maximalvalenz entsprechen, für die verschiedenen Elemente durchaus verschieden und typisch sind. Bei den Manganverbindungen ist z. B. eine so allmähliche Verringerung der Affinität möglich, daß fast alle Valenzstufen auftreten, während bei anderen Elementen die Zahl der nicht beobachtbaren Oxydationsstufen eine viel höhere ist und bei noch weiteren, wie dem Aluminium, eine Valenzänderung mit Affinitätsänderung überhaupt nicht bemerkbar wird. Die Affinität für alle Abschwächungen der Valenz verantwortlich zu machen, ist gewiß nicht angängig und somit auch nicht, die Maximalvalenz als die einzig wesentliche gelten zu lassen.

In das entgegengesetzte Extrem verfällt J. Billitzer[1]), welcher weder eine prädominierende Valenz eines Elementes anerkennen noch überhaupt der Valenz einen unveränderlichen Wert zuerkennen will. Er betrachtet die chemisch reinen Verbindungen, in denen sich bestimmte Valenzen feststellen lassen, als Grenzfälle, zwischen denen die Valenz die unendliche Zahlenreihe zwischen Null und dem Maximalwert durchlaufen kann. Dabei macht er den Fehler, daß er in einem Gemisch zweier Verbindungen mit wohldefinierbarer Valenz die wahre Valenz als den Durchschnittswert betrachtet, der sich analytisch ergibt. Überall da, wo gleichzeitig mehrere Valenzstufen auftreten, z. B. im Gleichgewicht $CO \rightleftarrows CO_2$, stellt sich ihm die Valenz als eine gebrochene Zahl dar. „$CuSO_4$ tritt beispielsweise mit Wasser in allen unendlich zahlreichen Verhältnissen von $CuSO_4, 0\,H_2O$ bis $CuSO_4, 5\,H_2O$ zusammen, und nur unter ganz bestimmten Verhältnissen bildet sich ein bestimmtes Hydrat, wie $CuSO_4, 3\,H_2O$ oder $CuSO_4, H_2O$." Daß das einzelne Molekül darum doch ganz bestimmte Valenzen auch unter wechselnden Verhältnissen aufweist, scheint Billitzer völlig zu übersehen. In dieser Übertreibung erhält die an sich richtige Schlußfolgerung Billitzers, daß die Valenz nur unter bestimmten Versuchsbedingungen einen bestimmten Wert besitzt, eine Auslegung, der wir nicht mehr folgen können. Auch seine Forderung, daß Valenzvergleiche sich auf übereinstimmende Zustände der Elemente zu beziehen haben, enthält nur eine Selbstverständlichkeit. –

[1]) Monatsh. 25, 745 (1904).



Die Vertreter der Theorie von der konstanten Valenz betrachten also die Verbindungen, in denen nicht Maximalvalenz auftritt, als solche, in denen die Atome die (Maximal)valenz wohl enthalten, aber nicht voll betätigen. Die Verfechter des Valenzwechsels dagegen sagen, daß die Atome in solchen Verbindungen eine geringere Valenz erworben haben. Die Frage ist also, ob die Valenz als Zahl verschieden sein, oder ob sie zwar gleichbleiben, aber in gewissen Bruchteilen latent werden kann. Was richtig ist, hangt von der Definition ab.

Armstrong[1]) z. B. hält nur diejenigen Wertigkeiten fur die maximalen, die einer gasförmigen Wasserstoffverbindung entsprechen. Nach dieser Definition kann also der Stickstoff nicht funfwertig sein, aber auch der Phosphor kann es nicht. Wir werden mit Armstrong darin ubereinstimmen, in den Ammoniumsalzen, ja selbst in den Tetraalkyl-ammoniumverbindungen Molekulverbindungen zu sehen, die dreiwertigen Stickstoff enthalten. Aber wir werden doch Bedenken tragen, den funfwertigen Phosphor ganz zu leugnen und z. B. in $OPCl_3$ eine bloße Anlagerungsverbindung von O an PCl_3 zu erblicken. Leichter wird es uns werden, im $(C_6H_5)_3BiBr_2$ eine Molekularverbindung des dreiwertigen Wismuts zu sehen, aber in $Pb(C_2H_5)_4$ oder $TeCl_4$ ebenfalls nur Molekularverbindungen von zweiwertigem Blei bzw. Tellur festzustellen, wird auf Bedenken stoßen. Die Definition wird hier zur Fessel. Es gibt eben keine in jeder Richtung befriedigende Grenze zwischen den beiden Verbindungsklassen, und je nach der Seite, von der aus man dieselben ansieht, wird man sie der einen oder der andern Kategorie einreihen konnen, naturlich mit Ausnahme der extremeren Falle, bei denen die eine oder andere Seite bedeutend uberwiegt.

§ 10. Vorläufige Definition der Valenz. Wir sehen von der spater vorzunehmenden Definition der Valenz oder Wertigkeit, die auf den elektronischen Bau des Atomes selbst zurückgeht, vorläufig ab und berucksichtigen, wie dies im siebenten bis neunten Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts ausschließlich geschah, zunächst nur das, was wir heute unter elektrochemischer oder Hauptvalenz umschreiben. Die Fahigkeit, auch mit Hilfe anderer Bindungen Verkettungen herbeizufuhren, war zwar bereits von Kekulé erkannt (vgl S 24), aber für die nähere Umreißung dieser Bindung wurde die Zeit erst spater reif. Auch in diesem Buche ist die allgemeinere Fassung des Valenzbegriffes erst später möglich.

Die Valenz eines Elementes ist, in dieser Einschränkung gesprochen, diejenige Zahl, welche angibt, wieviel mal wir 96500 Coulomb aufwenden mussen, um ein Grammatom desselben auszuscheiden.

Einwertig ist ein Element, von dem ein Grammatom durch 96500 Coulomb abscheidbar ist, n-wertig ein solches, von dem ein Grammatom durch n-mal 96500 Coulomb abscheidbar ist[2]).

Nicht alle Elemente sind elektrochemisch abscheidbar, und auch diese nicht ohne weiteres aus allen Verbindungen Wir definieren aber ferner Einwertig sind solche Elemente, welche sich, Atom für Atom, mit einem der nach obiger Definition als einwertig erkannten Elemente verbinden können; n-wertig solche, die sich Atom für Atom mit einem als n-wertig erkannten oder mit n-Atomen eines als einwertig erkannten Elementes verbinden konnen.

[1]) Phil Mag. (5) 25, 21 (1888). — [2]) Daß gleiche Strommengen gleiche Valenzen losen (fruher sprach man von Äquivalenten), wurde zuerst von Salet erkannt (Laborat 1867, 248; J. B 1867, 117); vgl. Wurtz, C. r. 98, 176, 321 (1884), Chicandard, Monit scientif. (3) 15, 186 (1885)

Es folgt ex definitione, daß Elemente gleicher Wertigkeit äquivalent sind. Bezeichnen wir mit dem Äquivalentgewicht eines Elementes dasjenige, welches sich mit einem Grammatom eines als einwertig erkannten Elementes vereinigen kann, so können wir mit LOTHAR MEYER[1]) die Wertigkeit definieren als das Verhältnis des Atomgewichtes zum Äquivalentgewicht

Die Unklarheiten in der Erfassung des Valenzbegriffes haben sich bis in die neueste Zeit durch Nachlässigkeit, Mißverständnis und Oberflachlichkeit in seiner Definition zu erkennen gegeben Wenn der um die Erfassung des Wertigkeitsbegriffes so verdiente WURTZ[2]) die Wertigkeit als „die Sättigungskapazitat der Atome oder als Wert derselben in ihren Verbindungen" anspricht[3]), so ist dies keine Definition, sondern nur eine Erläuterung. Man wird fragen, was „Sattigungskapazität" und was „Wert" sei. Unvollstandig ist auch die Definition KAUFFMANNS[4]). „Unter Valenz versteht man diejenige Zahl, welche angibt, wieviel Atome Wasserstoff oder Atome eines anderen einwertigen Elementes das in Frage kommende Atom zu ersetzen oder zu binden vermag." Denn wenn die Wertigkeit definiert werden soll, so darf nicht der Begriff des „einwertigen Elementes" schon vorausgesetzt werden. Geradezu unrichtig ist die Definition der Valenz von W. BILTZ[5]) als Anzahl von Atomen oder Atomgruppen, die mit einem anderen Atom oder einer anderen Atomgruppe verbunden sind. Danach waren im CaO beide Elemente einwertig. Der Kuriosität halber sei schließlich noch eine Definition ALFRED WERNERS[6]) angeführt, der die Lehre von der Valenz als „in der Hauptsache eine nach bestimmtem System durchgeführte Zusammenfassung des theoretischen Inhalts der Strukturformeln" ansieht. Daß die Strukturformeln aus der Valenzlehre, und nicht die Valenzlehre aus den Strukturformeln abgeleitet sind, bedarf ja wohl keiner Erwähnung. Ganz modern mutet dagegen eine Definition der Valenz an, welche HUBNER und POST nicht sehr lange nach Aufstellung des Valenzbegriffes[7]) gegeben haben · „Die Wertigkeit drückt die Zahl der Haftpunkte (Pole) chemischer Atome im Gaszustande aus, gemessen durch irgendeine gemeinsame Einheit." Wie zutreffend diese Definition ist, kann erst später erortert werden. Ihre Aufstellung basiert wohl auf der von MICHAELIS (vgl. S. 50) geaußerten Anschauung uber die Ursache der Wertigkeit.

Für diejenigen Forscher, für die die Konstanz der Valenz keine ausgemachte Sache ist, die also Valenz nicht mit Maximalvalenz identifizieren, können die Definitionen der Valenz als einer unveranderlichen Zahl noch nicht befriedigend sein. Die Zahl muß je nach Umständen gewählt werden konnen. In diesem Sinne definiert LOSSEN[8]) die Valenz eines Atoms als „eine Zahl, welche ausdruckt, wieviel Atome sich in der Bindungszone desselben befinden[9])". Daß die Maximalvalenz

[1]) Mod. Theorien der Chemie, 4. Aufl., 325; gleiche Definition bei J. JANOVSKY, Ber 9, 696 (1876); J. F. HEYES, Phil. Mag. (5) 25, 225 (1888). — [2]) Die atomistische Theorie Leipzig 1879, 203. — [3]) In seinen „Leçons sur quelques points de Philosophie chimique", Paris 1864, definiert er die Wertigkeit als „l'équivalence des atomes, c'est à dire leur valeur de combination ou de substitution", auch als „la somme des éléments monoatomiques, qui sont combinés avec un élément". — [4]) Die Valenzlehre. Stuttgart 1911. S. 42. — [5]) Z. anorg. Ch. 89, 143 (1914). — [6]) Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie 3. Aufl, S. 14. — [7]) Ann 169, 66 (1873). — [8]) Ann. 204, 265 (1880); Ber. 20, 3306 (1887). — [9]) Ähnliche Definition vgl. auch TSCHITSCHIBABIN, J pr. Ch (2) 86, 385 (1912).

nicht in den Atomen praexistiert, hat u. a. auch CLAUS[1]) ausgesprochen. Später hat dann WERNER den Gedanken von NAQUET (S 24) erneuert und für die Definition der Valenz die Tatsache verwertet, daß sie nicht von der Natur des sie außernden Atoms allein abhangig ist, sondern von der Natur sämtlicher Elementaratome, die sich zum Molekül vereinigen. Sie ist ein „Zahlenbegriff, der die Verbindungsverhaltnisse der Elemente zusammenfaßt. Sie ist keine den Atomen als solche zukommende Eigenschaft, sondern von der Natur der sich verbindenden Elemente und den physikalischen Bedingungen abhängig. Die Wertigkeit eines Elementes für ein anderes kann deshalb verschiedene Zahlenwerte zeigen, d. h. die Valenzzahl ist als wechselnd zu bezeichnen."

Es muß vor allem immer wieder darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Valenz eine Zahl und nicht etwa eine Kraft ist. Es scheint, daß das Wort „Valenz" im Unterbewußtsein vieler Chemiker eine Erinnerung an die Ursache dieser Zahl, an die Kraft wachruft, mit Hilfe deren sich diese Zahl betätigt. Die zahlreichen Hinweise darauf haben nicht vermocht, diese Verwirrung aus der chemischen Literatur zu beseitigen, und man könnte geneigt sein, die Ursache dafur in der nicht sehr glücklichen Wahl des Ausdruckes „Valenz" zu sehen. Während man gefühlsmäßig unter Wertigkeit ohne weiteres einen Zahlenbegriff subsummiert, schon deshalb, weil man das Wort meist gemeinsam mit einer Zahl verwendet, straubt sich offenbar das Sprachgefühl mancher Chemiker ein wenig, im Begriffe der „Valenz" nicht auch etwas von „Kraft" mitzuempfinden. So haben es viele der „Affinitat" gleich oder fast gleichgesetzt. Über die Folgen vgl. § 9. Schon MICHAELIS[2]) hat diese Verwechslung bereits richtig erkannt; WURTZ[3]) widmet dem Unterschied von Valenz und Affinitat eine ausführliche Besprechung. Valenz und Affinität stehen im Verhältnis von Kapazität zu Intensität. Die Intensitat der chemischen Bindung ist meßbar durch das thermische Verhalten bei ihrer Betätigung oder durch die elektromotorischen Kräfte, welche sie erzeugt; die Kapazität dagegen gibt nicht an, wie stark die Bindung ist, sondern wie viel Komponenten gebunden sind. Es kann sehr wohl bei kleiner Affinität große Valenz herrschen oder bei großer Affinitat kleine Valenz, beide Eigenschaften gehen durchaus nicht parallel Noch THIELE sowie WERNER haben den Ausdruck „Valenz" häufig in mißverständlicher Weise gebraucht, und selbst heute benutzen manche Chemiker trotz stets erneuter Hinweise[4]) aus alter Gewohnheit das Wort „Valenz" als den Ausdruck einer Kraft[5]).

Wie sehr noch in neuester Zeit der Kapazitäts- und der Intensitätsbegriff der Bindung sich bei manchen Chemikern verwischen, mogen zwei Beispiele zeigen Nach KOHLWEILER[6]) ist die „Valenz oder chemische Wertigkeit eines Elementes die Eigenschaft seiner Atome, vermoge deren diese andere Atome oder Atomkomplexe zu binden imstande sind". Er vergleicht die Valenz mit einer Art Hand, die das Atom ausstreckt und mit der es die von einem anderen Atom ausgestreckte Hand erfaßt und festhält. Und WILLIAM R FIELDING[7]) definiert die Valenz zwar als eine Kapazitat, namlich diejenige, „welche eine Substanz zur Festhaltung oder Verbindung mit einem oder mehreren Atomen seiner eigenen Art oder anderer Elemente be-

[1]) Ber 14, 432 (1881) — [2]) Ann 164, 13 (1872) — [3]) l c 203. — [4]) Vgl u. a. WYROUBOFF, Ann Chim Phys (8) 13, 530 (1908), KAUFFMANN, Z anorg. Ch 81, 84 (1913). — [5]) Vgl. R. WEINLAND, Chemie der Komplexverbindungen Stuttgart, 2. Aufl. 1924, S 7, Anm. — [6]) Z. phys. Ch 93, 12 (1919). — [7]) Chem. N. 126, 177 (1926).

sitzt". Gleichzeitig ist sie ihm aber „das Hilfsmittel, mittels dessen die Bausteine zusammenhalten, aus denen eine chemische Verbindung aufgebaut ist", d. h. also eine Kraft.

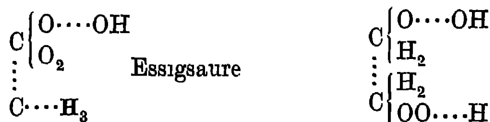
Es sind verschiedene Vorschläge gemacht worden, die sich in Valenzbetätigung auswirkende Affinität auch in der Nomenklatur ihrer Wirksamkeit nach zu charakterisieren. Für die Affinität ganz allgemein den Ausdruck Valenzkraft einzuführen[1]), ist wohl kaum empfehlenswert, jedoch kann man sich damit einverstanden erklären, ihr dann diese Bezeichnung zu geben, wenn besonders zum Ausdruck gebracht werden soll, daß in ihrer Auswirkung Valenzbetätigung erfolgt, d. h. daß die Atome die Eigenschaft erhalten, bestimmte Quantitäten anderer Atome zu binden. Die „Valenzkraft" ist also nicht etwa, wie dies nun auch wieder öfters mißverständlich aufgefaßt wird, die „Kraft der Valenz" (eine solche gibt es nicht), sondern die „valenzbedingende Kraft". Letzterer Ausdruck wird im folgenden häufiger verwendet werden. Recht gut ist übrigens der Vorschlag Tschitschibabins[2]), unter Wertigkeit oder Valenz die oben definierte Zahl, unter Bindigkeit aber die Fähigkeit zu ihrer Betätigung zu verstehen. Und schon hier sei schließlich ein Vorschlag von Friedrich L. Hahn und Hans Wolf[3]) kurz erwähnt, die Hauptvalenz in alter Bezeichnung als Wertigkeit, die Koordinationsvalenz aber durch das Wort Zähligkeit auszudrücken. Es ist danach also z. B. Platin in den Tetrachloro-Platoverbindungen zweiwertig und vierzählig; in den Hexachloro-Platinverbindungen vierwertig und sechszählig. Stickstoff ist in den Ammoniumverbindungen dreiwertig und vierzählig. Der Sulfatrest ist zweiwertig, aber meist einzählig, usf. Diese Ausdrucksweise ist unmißverständlich und sprachlich wohl etwas bequemer, als wenn man nach alter Weise sagt, das Platin sei zwei- bzw. vierwertig und habe die Koordinationszahl (K.-Z.) vier bzw. sechs. Die Umgewöhnung in der Ausdrucksweise und die Unterdrückung alter Sprachgewohnheiten setzt sich aber bekanntlich immer nur sehr schwierig durch, wenn dafür nicht ein sehr dringendes Bedürfnis vorliegt, was hier doch wohl nicht der Fall ist.

§ 11. Nomenklatur und graphischer Ausdruck[4]). In der ersten Zeit der Valenzlehre war das Wort Valenz oder Wertigkeit noch ungebräuchlich. Man sprach von der „Äquivalenz der Grundstoffe", oder von ihrer Quantivalenz, ihrem Ersetzungswert oder kurz Wert. Auch Atomwert war gebräuchlich, woraus sich dann die sehr mißverständlichen Ausdrücke Atomigkeit oder Atomizität entwickelten. Statt einwertig sagte man einatomig, statt mehrwertig mehratomig. Diese Ausdrucksweise hielt sich bis in die siebziger Jahre, vereinzelt noch länger. Lothar Meyer[5]) weist ausführlich darauf hin, daß man unter einem mehratomigen Körper nur einen solchen verstehen solle, der aus mehreren Atomen besteht, nicht aber einen solchen, der mehrere Atome bindet. Viel besser war der gleichfalls für Valenz viel gebrauchte Ausdruck Sättigungskapazität, den man bis in die Mitte der siebziger Jahre vielfach findet.

Bald nachdem durch Aufstellung des Wertigkeitsbegriffes die Erkenntnis vom gesetzmäßigen Zusammenhang der Atome in den Verbindungen sich eingestellt hatte, machte sich das Bedürfnis geltend, diesen Zusammenhang durch ein

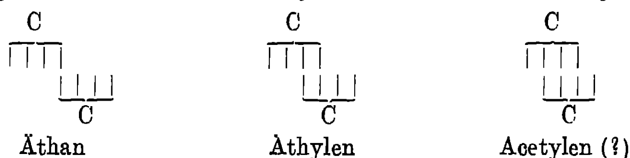
[1]) W. Biltz, Z. anorg. Ch. 89, 143 (1914). — [2]) J. pr. Ch. (2) 86, 389 (1912). — [3]) Z. anorg. Ch. 144, 116 (1925). — [4]) Zunächst in Beschränkung auf die im vorigen Abschnitt definierte Valenz. — [5]) Moderne Theorien der Chemie. 4. Aufl. (1880), 200, Anm.

graphisches Zeichen auszudrucken. Schon COUPER, welcher als erster dieses Bedürfnis empfand, bedient sich einer Schreibweise, welche der heute angewandten ganz ähnlich ist; er drückt den Zusammenhalt durch eine Punktreihe aus, ohne jedoch die damals übliche Formulierung als Typus mit Hilfe der Klammer ganz zu verlassen. Er schreibt[1]) z.B die Formeln der Essigsaure oder des Glykols wie folgt[2]):



In einer ausfuhrlicheren Abhandlung[3]) ersetzt er sogar die Punktreihen durch Striche, so daß die Formeln den heute benutzten sehr ähnlich werden. Mit Unrecht nimmt daher WURTZ[4]) die Einführung der Striche zwischen den Atomzeichen als von ihm herrührend in Anspruch; er hat sie zum ersten Male in seinen Vorlesungen im Jahre 1863 angewandt und 1864 in seinen „Leçons de philosophie chimique" publiziert. WURTZ sieht übrigens in seinen „Leçons" in diesen Formeln, die er schon ganz wie heute ublich schreibt, z.B. Glykol: H–O–CH_2–CH_2–O–H, nichts anders als aufgelöste typische Formeln und will sie keinesfalls unter allen Umstanden den „einfachen und klaren" typischen Formeln vorziehen Er warnt vor ihrem Mißbrauch in solchen Fallen, wo der innere Zusammenhang der Atome nicht klargelegt ist, ihre Bedeutung wird jedoch auch von anderer Seite[5]) schon vollständig anerkannt. Sie zeigen die „chemische Struktur" in der „Reihenfolge der gegenseitigen chemischen Bindung der verschieden elementaren Atome" (BUTLEROW).

Leider kam die einfache Schreibweise COUPERS während einiger Zeit wieder in Vergessenheit. Einigermaßen nahe steht ihr die Schreibweise von WILBRAND[6]), welcher in folgenden Formeln auch die Möglichkeit mehrfacher Bindung ausdrückt:



Viel plumper sind die Formeln von LOSCHMIDT[7]), der die Wirkungssphären der Atome durch verschieden große Kreise ausdrückt, die sich bei einfacher Bindung der Atome berühren, bei doppelter Bindung schneiden

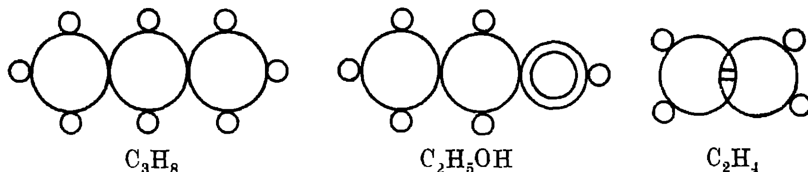


Fig 1. LOSCHMIDTS graphische Formeln.

[1]) C r. 46, 1159 (1858) – [2]) COUPER nimmt das Sauerstoffatom zur Hälfte des heute gültigen Gewichtes an Er setzt daher zwei Sauerstoffatome, wo wir heute eines sehen. – [3]) Ann. Chim Phys (3) 53, 482 (1858) – [4]) Die atomistische Theorie 1879, 195 – [5]) BUTLEROW, Z Ch 4, 549 (1861). – [6]) Z. Ch. 8, 683 (1865) – [7]) Chemische Studien. 1861

oder die „glyptischen Formeln“ von WURTZ[1])

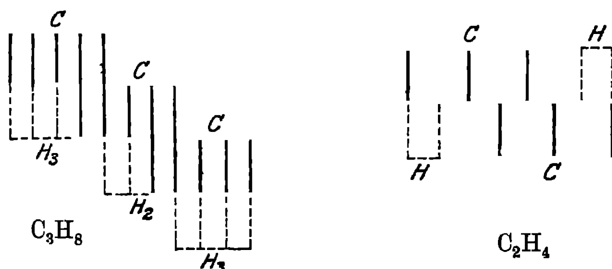


Fig 2. Glyptische Formeln von WURTZ

Originell, aber wenig praktisch ist fernerhin die Schreibweise, welche KEKULÉ in seinem Lehrbuche als zum leichteren Verständnis der Bindungsverhältnisse nützlich vorschlägt, und in denen jedes Element ein Symbol hat, das aus so vielen zusammenhängenden Kreisen besteht, als dasselbe Wertigkeiten besitzt Diese Formeln drücken zwar aus, in welcher Weise die Wertigkeiten abgesättigt sind, aber, wie auch KEKULÉ hervorhebt, nicht in einwandfreier Weise, wie die Atome gelagert sind und sie sollen auch nicht etwa die Größe der Atome darstellen In der Tat ist etwa aus der folgenden Formel der Essigsäure nicht sofort zu ersehen, daß das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe in keinem direkten Zusammenhang mit dem Kohlenstoffatom steht. In direktem Zusammenhang stehen nur diejenigen Atome, die über- oder untereinander, nicht aber diejenigen, die nebeneinander stehen

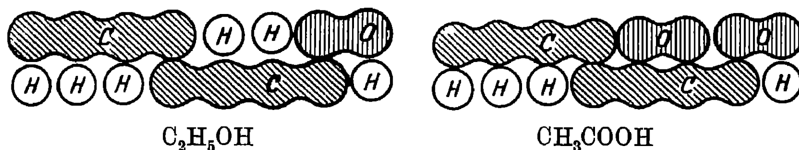


Fig 3. Formelbilder nach KEKULÉ

Einer sehr ähnlichen Schreibweise bedient sich BLOMSTRAND noch 1869[2]) durchgehends. Dieselbe ist gegen diejenige von KEKULÉ dadurch etwas verbessert, daß die nicht in direkter Bindung stehenden Atome sich auch in ihren Zeichen nicht berühren und daß stark elektronegative Bestandteile durch einen im Innern des Zeichens befindlichen Strich gekennzeichnet sind:

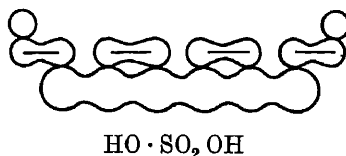


Fig. 4 BLOMSTRANDS Formel der Schwefelsäure

[1]) Leçons de Chimie 1863, 132. – [2]) Chemie der Jetztzeit.

Aber wie unübersichtlich solche Symbole sind, erhellt z. B. aus der Darstellung einer so einfachen Verbindung wie Kaliumperjodat:

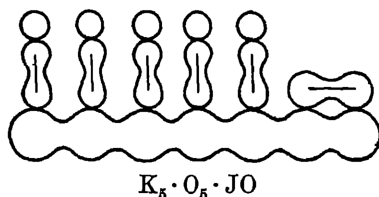
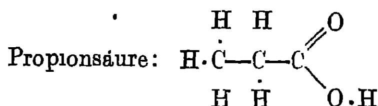


Fig. 5. BLOMSTRANDS Formel für Kaliumperjodat

Nicht brauchbarer sind die kolorierten Schemata, mit denen KLETZINSKY[1]) die Wertigkeiten der Atome und ihre Aneinanderlagerung zu erklären sucht.

Die graphische Darstellung der Valenzen durch Striche, der doppelten Bindungen durch Doppelstriche usw. setzte sich erst in den siebziger Jahren allgemein durch und hat sich bis heute erhalten. Zuweilen ersetzt man bekanntlich die Striche durch Punkte, z. B aus Gründen der Platzersparnis, aber auch dann, wenn man durch Wahl des Punktes statt des Striches auszudrücken wünscht, daß ein besonders naher Zusammenhang der Atome, ihre Vereinigung zu einem „Radikal" besteht, eine Auffassung, die natürlich immer nur relative Bedeutung hat:



Den mehr sachlichen Unterschied, der zwischen ionisierbaren und nichtionisierbaren Valenzen besteht, hat A v BAEYER dadurch auszudrücken gesucht, daß er erstere durch einen Zickzackstrich ⁓ wiedergab. Das Triphenylmethylchlorid, das eine „Carboniumvalenz" enthält, schreibt er z B. $(C_6H_5)_3C$⁓Cl

Über die graphische Darstellungsweise des Zusammenhaltes in chemischen Verbindungen, wenn dieser nicht durch „Hauptvalenzen" erfolgt, kann erst später berichtet werden, ebenso über die elektronischen Valenzformeln

ZWEITES KAPITEL

Erweiterung des Valenzbegriffes. Die Molekülvalenz

Die Valenzforschung behandelte in ihrer ersten Periode die Wertigkeit der Atome oder diejenige der Radikale, die dadurch auftrat, daß eines oder mehrere der in ihnen enthaltenen Atome noch nicht zu einer vollen Absättigung seiner Valenz gekommen war Neben dieser Art der Valenz, die man vielfach als Hauptvalenz bezeichnet, die aber wohl besser Atomvalenz zu nennen ist, besteht noch eine zweite, nicht minder wichtige Art von Valenz, die den ihrer Hauptvalenz nach bereits abgesättigten Molekülen innewohnt, und nach deren Gesetzen die gegenseitige

[1]) Mitteilungen aus dem Gebiete der reinen und angewandten Chemie. Wien 1865

Verkettung mehrerer bereits an sich stabiler Molekule erfolgt Die Verbindungen, in denen sich Molekularvalenz[1]) betätigt, nennen wir komplexe. Ihre Bestandteile vermögen, im Gegensatz zu den durch Atomvalenz geketteten, unter den herrschenden Bedingungen ein Sonderdasein zu führen und an sich stabil zu sein. Ein Salzhydrat z. B. ist eine solche Verbindung mit Molekülvalenz Es vermag bei Zimmertemperatur sehr wohl wasserfreies Kupfersulfat, wie auch nicht an Salz gebundenes Wasser zu existieren. Wenn beide sich vereinigen, so geschieht dies, weil sie Molekülvalenz besitzen. Es vermögen dagegen die Bestandteile des Chlorwasserstoffs, das Chloratom und das Wasserstoffatom bei Zimmertemperatur nicht zu beharren. Sie würden, wenn sie gesondert aufträten, sich zu Chlor- bzw. Wasserstoffmolekülen vereinigen, da sie ungesattigte Atomvalenz besitzen Die Atomvalenz kann vielfach — nicht immer — durch den elektrischen Strom zur Auflösung gelangen, Hauptvalenzverbindungen können dem FARADAYschen Gesetz unterliegen Molekülvalenzen dagegen werden durch den elektrischen Strom niemals gelöst, sie unterliegen nicht dem FARADAYschen Gesetz Damit soll jedoch keineswegs gesagt sein, daß sie nicht auch durch elektrische Kräfte veranlaßt sind[2])

Die Gesetze der Molekulvalenz sind komplizierter als die der Atomvalenz Sie blieben daher, weil sie unübersichtlich schienen, zunächst außer Behandlung Erst ALFRED WERNERS bahnbrechende Forschungen gaben die Einleitung zu ihrer Erkenntnis, die bis in die neueste Zeit hinein rüstig fortgeschritten, jedoch noch nicht vollendet ist. Sie versprechen eine Erweiterung unserer Anschauung von den Verbindungen über die von der Hauptvalenz gelieferten hinaus dadurch, daß sie das Gesetz von den konstanten Proportionen nur im Extremfall als gultig verlangen, wahrend sie vielfach, z. B bei den ,,Solvaten" und erst recht bei den Losungen[3]), darauf verzichten.

Die durch Molekülvalenz hervorgerufenen Erscheinungen sind sehr mannigfaltig, so daß sie bei ihrer Beobachtung vielfach nicht auf die gleiche Ursache zuruckgeführt wurden Daher hat sich eine reichhaltige Nomenklatur für den Begriff der Molekülvalenz herausgebildet, in der die Bezeichnungen Nebenvalenz, Supplementär-, Rest- oder Partialvalenz, Sekundar-, Komplex-,

[1]) WYROUBOFF, Ann. Chim Phys (8) 13, 532 (1908) verwendet den Ausdruck „Molekulvalenz" in anderer Weise Er bezeichnet damit die Anzahl von Molekulen, welche durch ein Zentralmolekül gebunden werden, während er unter Atomvalenz oder Atomizitat die Wertigkeit des Einzelatoms versteht.

[2]) WERNER gibt folgende Definition der beiden Valenzarten:

1. Als Hauptvalenzen sind Affinitatswirkungen (gemeint sind: durch Affinitatswirkung bedingte Valenzen) zu bezeichnen, deren Sattigungswert durch denjenigen des Wasserstoffs oder ihm äquivalenter Gruppen gemessen werden kann.

2 Als Nebenvalenzen bezeichnet man Affinitatswirkungen, welche die stabile Verkettung von Radikalen, die als selbständige Moleküle beständig sind, vermitteln konnen

ABEGG und BODLÄNDER, Z anorg. Ch. 20, 471 (1899) definieren Komplexe Verbindungen sind solche, in denen einer der ionogenen Bestandteile eine Molekularverbindung aus einem einzeln existenzfähigen Ion („Einzelion") mit einer elektrisch-neutralen Molekel („Neutral teil") darstellt

BODLANDER und FITTIG, Z. phys Ch 39, 597 (1902) definieren als Doppelverbindungen, welche sowohl die komplexen wie die Molekulverbindungen umfassen, solche, welche durch Addition von zwei fur sich existenzfähigen Verbindungen entstehen

[3]) Vgl. PICKERING, J. chem Soc 51, 593 (1887)

Krypto-[1]) oder Neutralvalenz besonders oft gebraucht werden. Die Atomvalenz dagegen nannte man wohl auch Elektrovalenz oder Valenz für Ionenladungen, doch ist diese Bezeichnung nur für einen Teil der Atomvalenzverbindungen zutreffend, nämlich für die heteropolaren, während die homoopolaren Atomvalenzverbindungen oder Kovalenzverbindungen (vgl. Kap. VII) dann wieder als Sonderklasse abzutrennen sind.

§ 12. Abgrenzung der beiden Valenzarten. Bereits BERZELIUS hat eine Klassifikation der Verbindungen gegeben, die wenigstens in bestimmten Fällen einen Unterschied zwischen solchen mit Atom- und solchen mit Molekülvalenz zu machen gestattet[2]). Er teilt die chemischen Substanzen nach der Kompliziertheit ihres Aufbaues in solche verschiedener Ordnung. Erster Ordnung sind diejenigen, die sich aus Atomen zweier verschiedener Elemente aufbauen, wobei aber jedes Atom mehrfach vorkommen darf (Al_2O_3). Moleküle zweiter Ordnung entstehen, wenn mehrere erster Ordnung sich miteinander verbinden (K_2O, SO_3), oder auch, wenn eine neue Atomart an ein Molekül erster Ordnung herantritt. Dritte Ordnung liegt vor, wenn drei Molekülarten erster Ordnung sich vereinigen, z. B. K_2O, Al_2O_3 und SO_3 zu wasserfreiem Alaun. Vierte Ordnung besteht schließlich, wenn noch eine neue Molekülart hinzutritt, z B Kristallwasser an den Alaun. – Es ist hieraus ersichtlich, daß die sog. Molekülverbindungen stets höherer Ordnung im Sinne von BERZELIUS sein müssen KEKULÉ (vgl. S 18, 23) sowie A. WERNER haben dann später den Begriff der Verbindung höherer Ordnung auf solche beschränkt, die aus mehreren „binären" Verbindungen entstehen. Während also nach BERZELIUS eine Verbindung zweiter Ordnung auch eine solche mit bloßer Atomvalenz sein kann, ist nach KEKULÉ und WERNER dafür auch Molekülvalenz unbedingt erforderlich.

BERZELIUS hat auch schon angedeutet, daß die Bindungsart in Verbindungen höherer Ordnung eine andere sein kann, als in solchen erster Ordnung. Er sah einen wesentlichen Unterschied zwischen beiden Arten darin, daß bei Verbindungen erster Ordnung eine Auswechselung von Bestandteilen nicht ohne tiefgreifende Änderung der Eigenschaften der Komponenten erfolgen könne, während dies bei Verbindungen höherer Ordnung nicht der Fall sei.

Wesentlich weiter geht KEKULÉ (vgl S. 23), welcher, ausgehend von der Annahme der Unveränderlichkeit der (Haupt)valenz, eine andersartige Bindung überall dort voraussetzt, wo die Formel nicht mit der von ihm festgelegten Größe der Wertigkeit in Einklang steht. Er nimmt Moleküle wie NH_4Cl oder PCl_5, in denen er Stickstoff und Phosphor für dreiwertig hält, als durch direkte Addition von NH_3 und HCl bzw. PCl_3 und Cl_2 entstanden an[3]) und betrachtet als Kriterium für Molekülverbindungen die Eigenschaft, bei hoher Temperatur, vor allem im Dampfzustand, zu zerfallen Irgendeine Anziehung müsse zwar auch zwischen den Atomen verschiedener Moleküle bestehen[4]), die eine „Juxtaposition" der Moleküle bewirke, wie sie wohl überhaupt der doppelten Umsetzung vorausgehe. Oft aber unterbleibe der doppelte Umsatz und die Reaktion bleibe schon bei der

[1]) Der Ausdruck „Kryptovalenz" wird von CARL BÜLOW und W. v. SICHERER auch für solche Hauptvalenzen gebraucht (Ber 34, 3920 [1901]), deren Betätigung leicht unterbleibt, wie z. B. die dritte und vierte Valenz des „vierwertigen" Sauerstoffs. – [2]) Lehrbuch 5 Aufl., 1843, 1, 16. – [3]) Ann. 106, 138 (1858). – [4]) Z Ch. 7, 689 (1864); C. r. 58, 513 (1864).

Vereinigung der Molekule miteinander stehen, die dann eine Gruppe von meist minderer Beständigkeit bilden. Hierzu gehören vor allem die Kristallwasserverbindungen, aber auch sehr zahlreiche andere

Wenn auch NAQUET[1]) mit Recht darauf hinweist, daß die Stabilität bei hoherer Temperatur kein Kriterium für die Einordnung in die Gruppe der Molekulverbindungen sei, da auch zahlreiche binare Verbindungen schon bei mäßigem Erwärmen zerfallen und überhaupt die Temperaturbeständigkeit nur relativ ist, indem bei genügend hoher Temperatur wohl alle Korper spaltbar sind, so hat KEKULÉ doch den Begriff der Molekülverbindungen ziemlich richtig erfaßt, und vor allem hat er das Verdienst, sie uberhaupt von den nichtmolekularen abgesondert und einen Unterschied zwischen den beiden Verbindungsklassen erkannt zu haben Aber die genaue Festlegung dieses Unterschiedes ist bis heute nicht gelungen. Schon NAUMANN[2]) macht darauf aufmerksam, daß die Grenze zwischen Atom- und Molekülverbindungen sich nicht genau ziehen laßt. Die Nichtexistenz im Gaszustand gibt zwar ein wertvolles Kriterium ab, aber dies Kriterium ist nicht weniger unsicher wie das der Unfähigkeit zu doppelten Umsetzungen, zu denen auch die Molekülverbindungen zuweilen befähigt sind[3]). Z B besteht die aus Methylalkohol und Chlorwasserstoff entstehende Additionverbindung auch im Gaszustande weiter[4]) NAUMANN hat die Moglichkeit eines solchen Fortbestehens zuerst theoretisch hergeleitet[5]) und dann durch den Nachweis der Polymerisation des Essigsauredampfes[6]) auch praktisch erwiesen. Das bekannteste Beispiel einer im Gaszustande existenzfähigen Additionsverbindung ist wohl der polymere Fluorwasserstoff.

KEKULÉ war in dem Wunsche, sein Prinzip von der Konstanz der Valenz zu retten, in der Einordnung zahlreicher Verbindungen ins System der Molekulverbindungen etwas zu weit gegangen. Viele Korper lassen sich als Hauptvalenzverbindungen betrachten, wenn man die Wertigkeit der in ihnen enthaltenen Atome hoher wählt, als er es getan hat Dazu ist allerdings notwendig, verschiedene Wertigkeiten fur das gleiche Element gelten zu lassen BLOMSTRAND[7]) hat dies in ausfuhrlicher und uberzeugender Weise dargetan, allerdings nicht, ohne nun wieder ins andere Extrem zu verfallen, indem er z B. fur Doppelcyanide, Ammoniakate, Doppelchloride u a m Hauptvalenzformeln aufstellte, die wir heute nicht mehr anerkennen können Aber wir wissen auch heute noch nicht, wo die richtige Grenze zu ziehen ist und in vielen Fällen sind sicherlich beide Auffassungen, je nach den Umständen, berechtigt Schwefelsäure ist je nach den Umstanden besser als H_2SO_4 oder als H_2O, SO_3 formuliert und Calciumhydroxyd kann zuweilen mit Recht als $Ca(OH)_2$, zuweilen als CaO, H_2O aufgefaßt werden Nur die Extremfalle sind deutlich unterscheidbar

Daß es noch nicht moglich ist, in allen Fallen mit Sicherheit anzugeben, ob sich in einer Verbindung nur Hauptvalenzen betatigen, oder auch Nebenvalenzen, ob dieselbe eine bloße Atomverbindung ist, oder eine solche, in der die Moleküle als Ganzes miteinander zusammenhangen, liegt wahrscheinlich an der Unsicherheit der Definition der beiden Valenzarten Wollen wir aus den Eigenschaften einer

---

1) C r 58, 675 (1864). — 2) Über Molekulverbindungen nach festen Verhältnissen. Heidelberg 1872. — 3) Vgl auch MICHAELIS, Ann 164, 18 (1872) — 4) FRIEDEL, C r. 81, 236 (1875) — 5) Ber. 2, 345 (1869). — 6) Ann. 155, 325 (1870). — 7) Chemie der Jetztzeit III Abschnitt.

Verbindung auf ihren Charakter als Haupt- oder Nebenvalenzverbindung schließen, so müssen wir daran denken, daß diese Eigenschaften vielleicht nicht einzig durch die Bindungsart beeinflußt sind, sondern einer Summe von Ursachen entspringen. In unserem Schluß wird aber eine Definition inbegriffen sein, die sich eben nach Eigenschaften richtet. Wir haben ein Übereinkommen getroffen darüber, was wir in die eine oder andere Klasse hineinrechnen wollen. Eine solche Einteilung wird sich für manche Eigenschaften bewahren, sich gegenüber anderen aber wieder als unzureichend erweisen. So muß denn, je nach dem Standpunkt, die Meinung darüber auseinandergehen, an welcher Grenze der Übergang von der Haupt- zur Nebenvalenzverbindung liegt. Dabei braucht man noch nicht die pessimistische Ansicht von E. A. Schilow[1]) zu teilen, daß, weil weder die Valenzauffassung von Kekulé noch die von Werner unter allen Umständen befriedigt, man überhaupt keine universelle Valenzhypothese aufstellen kann, weil der Bau der Moleküle durch zu verschiedenartige, physikalische Einzelheiten bedingt ist.

Es mag reine Haupt- und reine Nebenvalenzverbindungen geben, und diese Extremfälle mögen sogar recht oft vorkommen. Aber in anderen Fällen wird man die Verbindungen als gemischter Natur ansprechen können, indem die Ursachen beider Arten von Valenzbetätigung in ihnen enthalten sind. Je nach Umständen wird dann die eine oder die andere latent werden, ähnlich so, wie ein Molekül bald mit einem, bald mit einem anderen Atom zu reagieren vermag. Das würde einen kontinuierlichen Übergang beider Verbindungsklassen ineinander bedeuten, ohne daß die Ursache der beiden Arten von Valenzbetätigung identisch zu sein braucht. Viel diskutiert worden ist die Frage, ob eine feste Grenze zwischen Kristallwasser- und Konstitutionswasserverbindungen besteht, ob zwischen komplexen und Doppelsalzen ein grundlegender Unterschied sei, kurz, ob und wo die beiden Arten von Affinitätskräften, welche diese beiden Arten von Extremen der Verbindungen bedingen, voneinander unterschieden sind. Sicherlich sind hier kontinuierliche Übergänge. Schon Hittorf hatte bewiesen, daß es Doppelverbindungen gibt, die in ihren Lösungen sozusagen nicht in die Einzelsalze gespalten sind (sog. komplexe Verbindungen) und auch solche, die praktisch völlig in ihre Komponenten zerfallen sind, wie die Alaune (sog. Molekülverbindungen). Von letzteren nahm man an, daß sie nur in festem Zustande bestehen. Aber Bodländer[2]) zeigte am Beispiel der Silberchlorid-Ammoniakverbindungen, daß auch solche Doppelverbindungen, die sich sogar beim Liegen an der Luft schon zu spalten vermögen, und die beim Behandeln mit Wasser in ihre Komponenten zerfallen, diesen Zerfall nicht ganz zeigen müssen, sondern nur bis zu einer vom Massenwirkungsgesetz geregelten Grenze, fast gleichzeitig erwies auch Behrend[3]), daß der Zerfall der Doppelsalze in Lösung ebenfalls durch einen Überschuß an einer Komponente zurückgedrängt werden kann, woraus also hervorging, daß nur der Grad des Zerfalls bei derartigen Verbindungen verschieden ist, daß aber ein prinzipieller Unterschied zwischen Doppel- und Komplexverbindungen nicht besteht. Seiner Folgerung, daß auch die Valenzen in beiden ihrer Natur nach identisch sind, brauchen wir uns nicht anzuschließen.

[1]) Ber. Polytechnikum Iwanowo-Wossnessensk 6, 417 (1922). — [2]) Z. phys. Ch. 9, 730 (1892). — [3]) Z. phys. Ch. 9, 405 (1892), 10, 265 (1892).

§ 18. Gleichsetzung von Atom- und Molekülvalenz. Eine große Reihe von Forschern hat diese Schwierigkeit dadurch zu beheben versucht, daß sie den grundsätzlichen Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenzen überhaupt leugnen. Es geschah dies entweder formal dadurch, daß sie die Wertigkeit der valenzbetätigenden Atome so weit erhöhten, daß die Molekularverbindungen auch als solche mit Atomvalenz schreibbar wurden, oder dadurch, daß sie beiden Valenzarten gleiche Ursache zuschrieben, jedoch eine Betätigung jeder derselben nur an bestimmter Art von Materie annahmen. Der Hauptvertreter der letzteren Richtung ist ALFRED WERNER, der mit fortschreitender Zeit immer mehr die Überzeugung gewann, daß ein prinzipieller Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenz nicht bestehe. Die Veranlassung zu dieser sicherlich unrichtigen Auffassung ist wiederum die, daß er die valenzbedingende Kraft mit der Art der Anlagerung verwechselt. Insofern diese Kraft in beiden Fällen eine elektrische und ihre Auswirkung durch Raumverhältnisse ermöglicht oder eingeengt wird, ist er im Recht. Ein Unterschied zwischen beiden Bindungsarten besteht aber trotzdem zweifellos, etwa in den Atomstellen, an denen sie in Funktion treten.

Eigentlich hatten bereits HÜBNER und POST[1]) ganz richtig den wesentlichen Punkt erkannt, der dann später viele Forscher zur Gleichsetzung der beiden Valenzarten verleitet hat, nämlich daß die Verbindungskraft, welche die Moleküle aneinander kettet, die gleiche ist als die, welche die Atome miteinander verbindet und daß beide Verbindungsgruppen nach ganz ähnlichen Gesetzen entstehen. Beide Reaktionsarten vollziehen sich auf Grund chemischer Vereinigung, die wir heute als elektrostatische Wirkung kennen, nicht etwa durch mechanische Wirkung, wie Zusammenpressen oder Einlagerung in Zwischenräume, je nach Abhängigkeit von äußeren Umständen. Wenn man also die Molekülverbindungen von den durch die „Wertigkeit“ der Elemente bewirkten unterscheiden will, so muß man immerhin bei beiden die gleiche Naturkraft als treibend annehmen. Auch die Bildung der „Kristallwasser“verbindungen ist wie diejenige der „Konstitutionswasserverbindungen“ auf einen ungesättigten Zustand zurückzuführen Die Ursache der beiden Valenzarten ist also die gleiche. Aber die Veranlassung oder die Auswirkung dieser Ursache kann verschieden sein[2]).

[1]) Ann. 169, 65 (1873).

[2]) Es mag erwähnt werden, daß wir HÜBNER und POST auch die ersten Beobachtungen über den Bindungsort des Kristallwassers im Molekül verdanken. Bereits LOTHAR MEYER, Moderne Theorien, 4. Aufl., 359, hatte sich dahin ausgesprochen, daß die Bindung des Kristallwassers von der Natur der bindenden Atome abhängig sein muß, und HÜBNER und POST, Ann. 169, 65 (1873), haben sogar schon erkannt, daß es vielfach die Metallatome der Salze sind, welche das Kristallwasser binden. Bei Salzen, die sich von sehr verschiedenen Derivaten des Bromtoluols ableiteten, war der Wassergehalt in der Orthoreihe weitgehend unabhängig vom Säurerest, dagegen gleichartig bei gleichem Metall Anderseits mußten sie aber doch zugeben, daß Ortho- und Paraderivate sich recht verschiedenartig verhalten, daß also auch das Anion Einfluß besitzt Auch WURTZ, Die atomistische Theorie, 1879, Anhang, ist der Meinung, daß die Höhe des Wassergehaltes mehr von der Natur der Basis als von der der Säure bestimmt wird. „Denn wir wissen, daß nicht alle Sulfate mit der gleichen Menge von Wasser kristallisieren, und daß von zwei sehr nahestehenden Sulfaten, dem Kaliumsulfat und dem Natriumsulfat, das eine wasserfrei, das andere wasserhaltig sein kann.“ Einen weiteren Beweis dafür, daß es überwiegend das Metallatom eines Salzes ist, welches das Kristallwasser bindet,

Dies hat z. B. A. WERNER[1]) nicht erkannt, der sich ausdrücklich für die Gleichheit beider Valenzarten ausspricht. Für den übereinstimmenden Charakter der beiden Valenzarten führt er unter anderem an, daß der selektive Affinitätscharakter der die Valenzarten betätigenden Atome bei beiderlei Verbindungsarten identisch ist. So geben z. B. gerade die durch beständige Sulfide ausgezeichneten Elemente (Hg, Ag, Pt u. a.) auch Additionsverbindungen mit Alkylsulfiden, andere dieser Elemente, wie Eisen, Arsen, Antimon, zeichnen sich durch Bildung von Sulfosalzen aus. Die durch ihre Beständigkeit ausgezeichneten Halogenverbindungen der Platinelemente liefern wohlcharakterisierte und sehr beständige Halogenosalze.

Abhängigkeit zwischen Haupt- und Nebenvalenzen zeigt sich ja auch darin, daß durch die Absättigung der einen die anderen gestärkt oder auch geschwächt werden. So werden höhere Oxydationsstufen, die in freier Form unbeständig sind, durch Salz- oder Komplexbildung stabilisiert. Wir kennen nicht die freien Verbindungen FeO_3, $MnCl_4$, $CoCl_3$ oder CuJ_2, wohl aber deren Additionsprodukte K_2O,FeO_3, K_2MnCl_6, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Cu(NH_3)_6]J_2$. Umgekehrt werden höhere Oxydationsstufen zuweilen bei Betätigung von Nebenvalenzen instabil, z. B. lassen sich die Verbindungen des dreiwertigen Eisens mit 3 Mol. α-Dipyridyl oder o-Phenanthrolin nur unter ganz bestimmten Vorsichtsmaßregeln festhalten, ohne welche sie in solche des zweiwertigen Eisens übergehen[2]). Daß auch die Nebenvalenzbindung durch die Art der Absättigung der Hauptvalenzen eine Änderung erfahren kann, ist durch zahlreiche Beispiele belegt. So ändert sich Zahl und Bindungsfestigkeit von an Kationen angelagerten Ammoniakmolekülen durch Wechsel des Anions ganz erheblich[3]). In manchen Fällen glaubt WERNER überhaupt nicht entscheiden zu können, ob die Bindung durch Haupt- oder Nebenvalenz verursacht sei. Das

kann man aus einer Zusammenstellung von TH. SALZER, Ann. 223, 1 (1884), entnehmen, der die größtmögliche Menge des in den Salzen gebundenen Kristallwassers vergleicht. Dieser findet,

1. daß neutrale Salze einbasischer Säuren mehr Wasser enthalten als ihre sauren Salze, basische allerdings weniger als neutrale Salze,

2. daß bei Absättigung mehrbasischer Säuren mit Metall der Wassergehalt mit fortschreitender Neutralisierung ansteigt.

Erhöhter Metallgehalt erhöht also, außer bei den basischen Salzen, auch den Wassergehalt. Aber bei gleichbleibendem Metall und wechselnder Säure wechselt natürlich auch der Wassergehalt, und daß die Art der Säure hier einen bestimmenden Einfluß ausübt, sieht SALZER daraus, daß aromatische Säuren mit zwei negativen Substituenten einen geringeren Wassergehalt haben, wenn diese Substituenten in Orthostellung sind, als wenn sie sich in Para- oder Metastellung befinden. Er schließt daraus, daß der Kristallwassergehalt nicht nur durch die Natur der Bestandteile, sondern auch durch die Konstitution der Verbindung bedingt wird und meint, daß die Art der Verteilung der elektropositiven und elektronegativen Atome oder Atomgruppen innerhalb des Moleküls von Bedeutung sei.

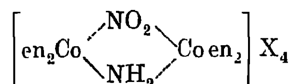
Für Metallammoniake macht BLOMSTRAND, Ber. 4, 44 (1871) darauf aufmerksam, daß die Menge des gebundenen Ammoniaks wesentlich vom darin enthaltenen Metall abhängig ist, so binden Nickel, Kobalt, Indium, Rhodium sechs, dagegen Platin nur vier, Silber noch weniger Moleküle Ammoniak. Auch die Bindungsfestigkeit des Ammoniaks ist, wie BLOMSTRAND richtig bemerkt, von der Art des Metalles durchaus abhängig. Immerhin brach sich schon früh auch hier die Erkenntnis Bahn, daß auch der Säurerest an der Bindung des Ammoniaks irgendwie mitbeteiligt ist (KURNAKOW, J. pr. Ch. [2] 52, 181, [1895]). Über die Bedeutung des Säurerestes für die Valenzbetätigung vgl. LACHOWICZ, S. 292.

1) Z. Elektrochem. 17, 604 (1911). — 2) WERNER, Neuere Anschauungen 3. Aufl. 65 (1913). — 3) EPHRAIM, Ber. 46, 3103 (1913).

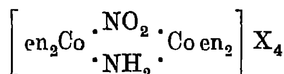
treffendste Beispiel hierfur ist wohl die Verbindungsklasse $[Co(NH_3)_5NO]X_2$, die aus ammoniakalischer Kobaltosalzlosung durch Einleiten von NO entsteht, und durch Umsetzung leicht wahre Kobaltiake, dreiwertiges Kobalt enthaltend, ergibt[1]), obwohl doch NO bei Abwesenheit von Luft sonst nicht als Oxydationsmittel betrachtet werden kann Über diese Verbindungsklasse haben neueste Untersuchungen von MANCHOT[2]), dann weitere, aber noch nicht völlige Aufklarung gegeben

Die größte Ähnlichkeit zwischen beiden Valenzarten besteht aber in ihrer raumlichen Auswirkung. WERNER[3]) hat gezeigt, daß auch reine Molekülverbindungen in spiegelbild-isomeren Formen auftreten konnen, wie das früher nur bei Hauptvalenzverbindungen beobachtet worden war, und daß der Ersatz von durch Hauptvalenz geketteten Resten durch Moleküle, die mittels Nebenvalenz gebunden sind, in sterischer Hinsicht ohne Bedeutung ist.

Einen weiteren Beweis dafur, daß der Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenzen in den Molekulverbindungen verschwindet, glaubt WERNER[4]) durch den Nachweis zu erbringen, daß in den Kobaltiaken



die beiden Kobaltatome in Wirklichkeit völlig gleich gekettet sind, so daß die Schreibweise



das Verhalten dieser Verbindungen besser zum Ausdruck bringt

WERNER hat auf Grund dieser Tatsache einen Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenzen überhaupt geleugnet Hierin ging er entschieden zu weit; die Analogie besteht nur in der raumlichen Vertretbarkeit von durch Haupt- oder Nebenvalenzen gebundenen Komponenten, nicht aber in der Art der Bindung an sich Ähnlich glaubt J. V DUBSKY[5]) die Unterschiedslosigkeit zwischen Haupt- und Nebenvalenzbindungen dadurch bewiesen zu haben, daß er die Identitat der aus Cadmiumchlorid und Papaveriniumbromid einerseits, der aus Cadmiumbromid und Papaveriniumchlorid andererseits entstehenden Doppelverbindungen nachwies Valenzisomerie der heterogenen Halogensalze besteht danach nicht. Aber sein Versuch leidet an Beweiskraft dadurch, daß er die Salze aus wäßriger Lösung kristallisierte, in der nach vorhergegangener Ionisation sehr wohl schon Umformung zu gleichen Produkten stattgefunden haben kann Auch sonst würde das Ausbleiben von Isomeren wohl nur die Gleichartigkeit der Nebenvalenzen untereinander, aber nicht ihre Identitat mit Hauptvalenzen beweisen können

Auch OSTWALD[6]) ist wenig geneigt, einen Unterschied zwischen Atom- und Molekülverbindungen anzuerkennen Erst der Lehre von der konstanten Valenz zuliebe sind die beiden Verbindungsklassen voneinander unterschieden worden,

[1]) WERNER und KARRER, Helv. chim. Acta 1, 54 (1918) — [2]) Ber 60, 2175 u a O (1927) — [3]) Ber 44, 1887 (1911) — [4]) Ber 46, 3674 (1913) — [5]) J pr Ch. (2) 90, 61 (1914), vgl auch Chem Weekbl 16, 984 (1919) — [6]) Lehrbuch der allgemeinen Chemie I, 1143

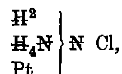
und ein anderer, ausgepragter Unterschied zwischen ihnen, als daß eben in den Atomverbindungen konstante Valenz angenommen werden kann, in den Molekulverbindungen aber nicht, kann von ihm nicht gefunden werden. Die Eigenschaften der einen gehen vollständig stetig in die der anderen uber, indem man uberall einen stufenweisen Abstieg geringster Zersetzlichkeit zu größter an entsprechenden Verbindungen nachweisen kann Sobald man sich in der Tat, wie OSTWALD dies mit VAN'T HOFF tut, die „Valenzen“ als auf dem Atom lokalisierte Maxima der Anziehung vorstellt, hat der Unterschied zwischen beiden Korperklassen keinen Sinn, denn auch bei der gegenseitigen Anziehung der Molekeln muß diese von den Atomen ihren Ausgang nehmen Durchaus richtig ist OSTWALDS Bedenken, daß der fragliche Unterschied uberhaupt keinen Sinn hat, solange man keine bestimmte Annahme über die Natur der Valenzen macht Erst in neuerer Zeit, wo diese Natur erkannt ist, hat sich dann auch gezeigt, daß sie auf zweierlei Weise zu wirken vermogen direkt, durch Einordnung der Außenelektronen des Atoms in ein Molekul, und indirekt durch Beziehungen der Kraftfelder, welche die Umgebung der Elektronen bilden.

§ 14. Formulierung von Molekulvalenzverbindungen als Atomvalenzverbindungen. Am weitesten geht eine nicht kleine Gruppe von Chemikern, welche die beiden Verbindungstypen fur so uberaus wenig verschieden voneinander halten, daß sie versuchen, durch Valenzvermehrung alle Korper als durch Atomvalenz verkettet zu erklaren Die Tatsache, daß beide Arten chemischer Verbindungen unter der Wirkung chemischer Kraft, und wohl der gleichen Kraft, entstanden sind, führte zu der Annahme, daß diese Kraft sich auch stets in der gleichen Weise außern müsse und daß der Unterschied zwischen den beiden Verbindungsklassen vollig abzuleugnen sei[1]). Erwiesen sich doch auch die außeren Erscheinungen bei ihrem Entstehen, z. B Warmeentwicklung, als sehr ahnlich Wenn scheinbar

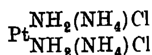
[1]) B Brauner, Monatsh 3, 42 (1882)

Von historischem Interesse mag es sein, daß der Versuch der Formulierung einer Molekulverbindung und ihrer Gleichstellung mit Atomvalenzverbindungen einmal zur Aufstellung einer allgemeinen Konstitutionstheorie der Verbindungen geführt hat, namlich zur Paarungstheorie Diese Molekulverbindung war das REISETsche Salz, das wir heute als $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ formulieren. Als ein Beispiel des Wandels der Meinungen mogen an diesem Korper die charakteristischsten Auffassungsarten demonstriert werden, die fur ihn in der Literatur gegeben wurden, bis er in der Formulierung nach WERNER seine heutige Darstellung fand

BERZELIUS betrachtet das REISETsche Salz (in die heutige Schreibweise ubertragen) als $Pt(NH_2)_2$, 2 NH_4Cl, spater nahm man an, daß eine NH_4-Gruppe ein Wasserstoffatom des Ammoniaks ersetzt habe In diesem Sinne formuliert es KOLBE typentheoretisch als



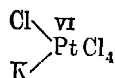
wahrend FRANKLAND, Lecture Notes for chemical students, und BUFF, Lehrbuch, es valenzmaßig als



auffaßten Platin und Chlor sind hier an das gleiche Stickstoffatom gebunden, der Stickstoff uberall funfwertig Schon GRAHAM, Elements of Chemistry, 1840, sowie HOFMANN, Phil Trans 2,357 [1851], hatte geglaubt, daß solche Salze Ammoniumsalze seien, in denen Wasserstoff sowohl durch Metall wie durch Ammonium ersetzt sei Noch im Jahre 1870 gibt KOLBE

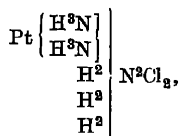
gesattigte Molekule, so fuhrt WURTZ aus[1]), doch noch aufnahmefahig sind, so geht daraus hervor, daß sie eben doch nicht gesättigt waren.

Schon W GIBBS[2]) hatte geglaubt, daß die Wertigkeit, welche ja veranderlich ist, nach oben hin nicht begrenzt ist Es steht dann nichts im Wege, auch die molekularen Verbindungen als gewohnliche Valenzverbindungen aufzufassen, in denen nur die Valenz eine ziemlich hohe ist So zeigt GIBBS dann, wie man die Kristallwasserverbindungen unter Annahme von vierwertigem Sauerstoff formulieren könne Auch nach der Meinung von WURTZ ist die Grenze der Sattigung nicht ein fur allemal festliegend, sondern von den Bedingungen und Reaktionskomponenten abhängig. Erhoht man die Wertigkeit, so lassen sich die Molekulverbindungen naturlich wie die anderen erklären. Nach WURTZ ist z. B Platin gegen Chlor zwar vierwertig, aber es ist in $PtCl_4$ noch nicht gegen alle Komponenten gesattigt, bei Zutritt von Kaliumchlorid z. B wird es höherwertig·



Kristallwasserverbindungen auch hohen Wassergehalts erklärt WURTZ durch

J. pract. Chem. [2] 2220, (1870) eine der Typentheorie entspringende Substitutionsformel

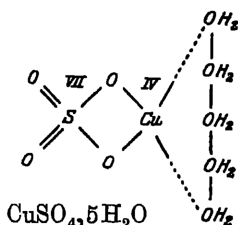


in der „das Radikal Pt $\frac{H^3N}{H^3N}$ die Stelle von zwei Wasserstoffatomen in einem Diammoniumdichlorid einnimmt“. Vom Standpunkt der Typentheorie ganz empirisch aufgefaßt ist die GERHARDTsche Substitutionsformel $\left.\frac{H^5}{Pt}\right\}$ N^2, HCl, die mit der inneren Lagerung der Atome nichts zu schaffen haben soll. ODLING fernerhin, Ber 3, 686 (1870), sieht in den Verbindungen ein „einwertiges Radikal Ammonamidogen“, H_2N NH_3, und formuliert $Pt''(N_2H_5)_2$, 2 HCl, worin N_2H_5 aber, wie BLOMSTRAND, Ber. 4, 47 (1871), hervorhebt, jedenfalls nicht mit dem einwertigen Radikal CH_2 CH_3 verglichen werden darf, sondern eher mit dem zweiwertigen $H_2C\cdot CH_2$ BLOMSTRAND selber entwickelt die S. 21 dargestellten Konstitutionsformeln, in denen er den Stickstoff fünfwertig und den Bau kettenartig annimmt, wobei aber zu bemerken ist, daß er zweien von den funf Stickstoffvalenzen, wie seine graphischen Formeln auf S. 34 auch zum Ausdruck bringen, eine andere Funktion zuerteilt wie den beiden anderen

Eigentlich ganz mit der heutigen Anschauung in Einklang ist auch hier wieder die Auffassung von BERZELIUS, Lehrbuch, 3 Aufl, 1833, daß es sich um eine Verbindung des Metalls mit Ammoniak handle (zum Unterschied vom Ammoniumsalz als Ammoniaksalz bezeichnet), was spater CLAUS, Beitrage zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854, durch die Formel $PtCl_2$, 4 NH_3 formulierte. Diese Formel litt nach BLOMSTRAND „an der gar zu oft vorkommenden unklaren Auffassung des Paarungsbegriffes, der ganze Ammoniakgehalt war chemisch untatiger Paarling“ Eine Vereinigung der Konstitutions- und der Paarlingsauffassung verteidigt schließlich noch 1895 P KLASON, Ber 28, 1477 (1895), dort auch Literaturubersicht, eine solche auch bei KURNAKOW, J pr. Ch (2) 52, 497 (1895), der die Formel $(NH_3)_2$, Pt: $(NH_3Cl)_2$ vorschlägt und durch die Umsetzung mit Sulfiden erwiesen zu haben glaubt, daß das Chlor direkt an Stickstoff gebunden sei

[1]) Die atomistische Theorie, S 227. – [2]) Am J Sci (2) 54, 409 (1867)

mäßige Erhöhung der Wertigkeit des Metalls und, ähnlich GIBBS, durch Annahme der Vierwertigkeit des Sauerstoffs z. B. wie folgt:



Die letzte Formel erinnert durchaus an die von BLOMSTRAND (vgl. S. 21) eingeführten Kettenformeln.

Am weitesten ging in dem Versuch, die Additionsverbindungen als mit den anderen identisch zu erklären, MENDELEJEFF und seine Schule. MENDELEJEFF[1]) versuchte z. B. zahlreiche Kristallwasserverbindungen als „Orthoverbindungen" zu erklären. In diesem Sinne brauche die Valenz gar nicht erhöht zu werden, sie sei in H_2SO_4, $2\,H_2O$ bzw. HNO_3, $2H_2O$ gänzlich unverändert gegenüber der in den wasserärmeren Säuren H_2SO_4 bzw. HNO_3. Die Hydrate seien als $S(OH)_6$ bzw. $N(OH)_5$ zu deuten. Diese Auffassung mag für einige wenige Fälle richtig sein, meist ist schon die Formulierung der Verbindungen als „Orthokörper" unmöglich. Sie führt, wenn man sie durchzuführen versucht, doch zur Annahme der Erhöhung der Wertigkeit eines Bestandteiles der Verbindung, wie dies durch FLAWITZKY in seiner „Theorie der chemischen Formen"[2]) geschehen ist, der z. B. zur Erklärung einer Verbindung $MCl, 3\,H_2O$ siebenwertiges Halogen annimmt, was ihn dann zur Formulierung $MClH_3(OH)_3$ führt. In diesen Verbindungen ist dennoch die Anlagerungsfähigkeit für Wasser noch nicht an ihrer Grenze angekommen, so daß FLAWITZKY weiterhin noch „Hydrate höherer Ordnung" anzunehmen gezwungen ist, in denen der Sauerstoff eine höhere Wertigkeit als 2 besitzen soll.

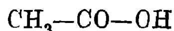
Bei MENDELEJEFF wenigstens mag das Vorurteil zur Befestigung seiner Meinung von der Gleichartigkeit der beiden Verbindungstypen beigetragen haben, daß gerade diejenigen Metalle, welche sehr hohe Oxydationsstufen bilden, in ihren niederen Stufen Wasser, Ammoniak usw. zu binden vermögen[3]). Die Erfahrung steht damit nur teilweise im Einklang. Hätte sie zur Bestätigung geführt, so hätte man in der Tat Wasser, Ammoniak usw. in gleicher Weise gebunden annehmen können, wie die Substituenten der höheren Stufen, und mit MENDELEJEFF in $PtCl_4, 4NH_3$ eine salzartige Verbindung vom Typus PtX_4Y_4 erblicken können, in der das Platin Achtwertigkeit besitzt[4]).

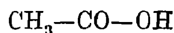
Aus der Zahl der Erklärungen der Konstitution von Molekülverbindungen durch Annahme einer erhöhten Wertigkeit sei noch auf sehr ausführliche Darlegungen von J. F. HEYES[5]) hingewiesen, die den Übergang zu einer Differenzierung der Wertigkeitsarten bilden. HEYES deutet die Konstitution vieler Verbindungen unter Annahme vierwertigen Sauerstoffs oder dreiwertigen Halogens,

---

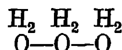
[1]) Ber. 4, 931 (1871), Grundzüge der Chemie, S. 201, 624. — [2]) J. Russ. Ges. (chem.) 23, 117, 25, 243, J. pr. Ch. (2) 46, 57 (1892). — [3]) Grundzüge der Chemie, S. 720–730. — [4]) Vgl. KURNAKOW, J. pr. Ch. (2) 52, 512 (1895). — [5]) Phil. Mag. (5) 25, 221, 297 (1888).

wobei er allerdings nicht alle Valenzen gleichsetzt und z. B. mono-, di-, trivalente und mono-, di-, trivalide Elemente unterscheidet, indem er unter den Validen eine Art von Zusatzvalenzen versteht. Die bimolekulare Essigsäure ist z. B. unter Annahme von bivalentem und bivalidem Sauerstoff:





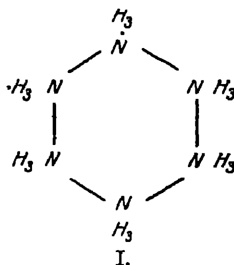
Angelagertes Kristallwasser wird z. B. durch



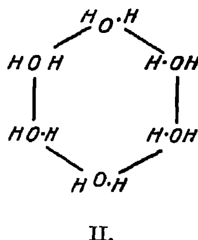
von ihm ausgedrückt. In der von HEYES als Ag—J . J — K geschriebenen Verbindung ist das Jod nicht „trivalent", sondern „tervalid". Die „Valenz" drückt den niederen, die „Validität" den höheren Wert aus. Die Bindung in solchen Verbindungen erfolgt also nicht durch Valenzrückstände und sie sind in diesem Sinne keine „Molekülverbindungen".

Versuche, die Konstitution von Valenzverbindungen höherer Ordnung durch alleinige Annahme von Hauptvalenzen zu erklären, sind dann immer wieder und bis in die neueste Zeit unternommen worden. Eine Zeitlang geschah dies wohl, weil die Autoren die Arbeiten WERNERS, ABEGGS, THIELES u. a. nicht genügend kannten oder würdigten, jetzt aber, wo von einer Unkenntnis dieser Theorien doch nicht wohl mehr gesprochen werden kann, führt der Wunsch zur Vereinfachung der Erscheinungen doch noch immer und immer wieder dazu, künstliche Systeme aufzustellen, in denen Haupt- und Nebenvalenzen weitgehend einander angeglichen werden. Vielfach ist es so, daß die aufgestellten Theorien dann mit einer Anzahl der vorkommenden Fälle noch gedeckt werden können, daß aber andere Fälle ihnen widersprechen, jedoch von den Aufstellern der Theorie ignoriert werden. In anderen Fällen werden weitere, künstliche Hypothesen eingeführt, die weder überzeugend noch vereinfachend sind. Es ist zwecklos und auch kaum möglich, hier Vollständigkeit der Berichterstattung anzustreben. Einige charakteristische Beispiele seien herausgegriffen:

Durch einfache Erhöhung der Wertigkeit, also nicht viel anders, als BLOMSTRAND, WURTZ, FLAWITZKY und andere dies getan hatten, hofft H. RHODES[1]), der später (vgl. Kap. X) viel treffendere Ansichten über die Atomverkettung geäußert hat, die Molekülverkettung in den Koordinationsverbindungen erklären zu können. In Hexamminen bzw. Hexahydraten bestehen seiner Ansicht nach Ringe der Art I. bzw. II., und Verbindungen wie $MgCl_2$, 6 H_2O oder $CuSO_4$, 5 H_2O werden durch III. und IV. wiedergegeben.

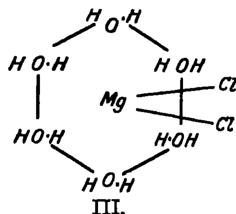


I.

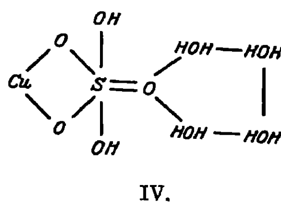


II.

[1]) Chem. N. 122, 85, 97 (1921).



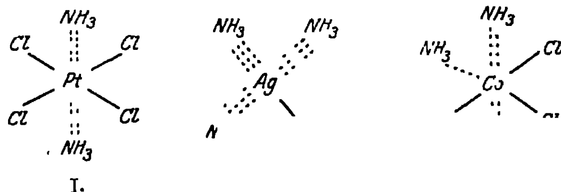
III.



IV.

Daß diese Theorie in keiner Weise mit dem Verhalten der Verbindungen, dem Vorkommen von Isomeren, den stereochemischen Verhältnissen usw. in Einklang zu bringen ist, bedarf wohl keiner Erläuterung mehr. Sie schließt sich ubrigens an sehr ähnliche Deutungen solcher Körper durch FRIEND[1]) (vgl. jedoch dessen Elektronenauffassung, S. 266), sowie durch J. BROWN[2]) an.

Ebenso unhaltbar sind die erst kürzlich erschienenen Ausführungen von E. GAPON[3]), der insofern eine wenigstens funktionelle Ähnlichkeit zwischen Haupt- und Nebenvalenzen annimmt, als die Summenzahl beider konstant sein soll. Die Zahl der Nebenvalenzen sei, so meint er, gleich 8 minus der Zahl der Hauptvalenzen, und in Anlagerungsverbindungen seien die Nebenvalenzen stets gesättigt. Beträgt die Koordinationszahl 6 bzw. 4, so ist das Kernatom mit zwei Molekulen durch doppelte bzw. dreifache Bindung verbunden (I. und II.). Diese mehrfachen Bindungen befähigen es zu weiteren Anlagerungen, wobei dann verdrängte Radikale nicht mehr mit dem Zentralatom, sondern nur mit dem eingelagerten Molekul verbunden seien (III.).



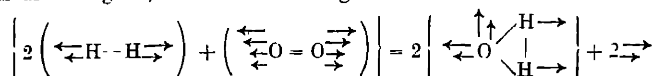
I.

Der umfangreichste Versuch, die Kon
alleinige Annahme von Hauptvalenzen zu
auf einer elementahnlichen Auffassung der
Autors konnen nicht als gluckhch bezeichne
gen keinen vollgultigen Ersatz bieten kann. Er verw
WERNERS über die „Nebenvalenzen", besonders aber die Ansicht, daß der ...
der Verbindungen durch Schwingungen ihrer Bestandteile hervorgerufen wird, also die „kinetische" Theorie der Zersetzung. An ihrer Stelle nimmt er ohne einleuchtenden Beweis an, daß die Warme in Quanten auftrete, die einem chemischen Element gleichzusetzen seien und die er als „Thermonen" bezeichnet. Jedes Element soll nun so viel Thermonen enthalten, daß die Summe dieser und der von ihm, anderen Elementen gegenuber betatigten Valenzen seiner Gruppenzahl im periodischen System entspricht. So ist z. B. das Chlor immer siebenwertig, betatigt es gegenüber anderen Elementen nur eine einzige Wertigkeit, so trägt es noch sechs Thermonen. Ebenso ist der Sauerstoff sechswertig; tritt er scheinbar zweiwertig auf, so tragt er noch vier Thermonen. Der Übergang vom gasformigen in den flussigen bzw. festen Zustand, den BULOW als eine Verdoppelung (flussig) bzw. Vermehrfachung (fest) des gasförmigen Molekuls ansieht, soll nun dadurch zustande kommen, daß bei Abkuhlung ein Atom des zweiten Molekuls eine starkere Affinitat zum ersten Molekül gewinnt, als zum Thermon; es wird also bei der Phasenänderung Thermon abgegeben und dafür ein anderes Molekul addiert.

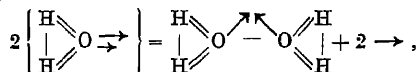
---

[1]) J. chem. Soc. 93, 1006 (1908), 95, 11, 166, 441, 454 (1909). — [2]) Chem. N. 109, 123 (1914). — [3]) J. Chim. de l'Ukraine 1, 595 (1925). — [4]) Eine neue Theorie vom Bau chemischer Verbindungen. Stuttgart 1919. Ferd. Enke. 212 Seiten.

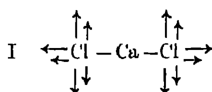
Bezeichnet man die Thermonen durch Pfeile[1]), die Bindungen zwischen zwei Elementaratomen durch Striche, so erscheint z. B. die Bildung des Wassers aus Wasserstoff (der nach Bülow stets dreiwertig ist) und Sauerstoff folgendermaßen:

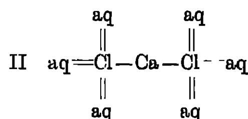


Der Übergang von gasformigem Wasser in flussiges verläuft wie folgt

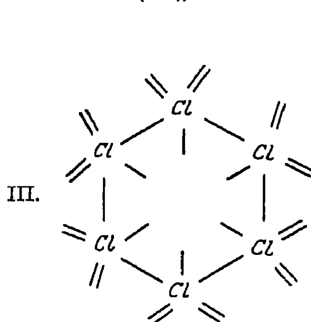


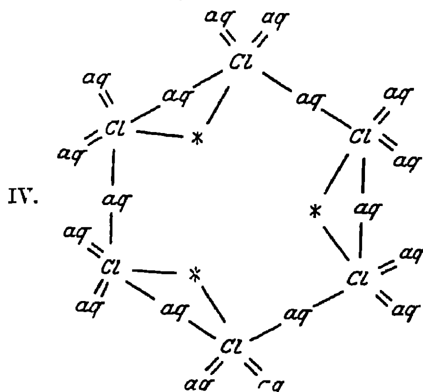
im Eis hat das H_2O dann noch die letzten Thermonen verloren und es ist eine ringformige Verbindung entstanden, deren Formel hier nicht wiedergegeben werden soll. Zur Erklärung der Verbindungen zweiter Ordnung nimmt nun Bülow an, daß die Thermonen des flussigen Wassers, des Ammoniaks usw gegen Molekule ausgetauscht werden können, die beim Austausch gleichfalls Thermonen verlieren So hat z. B wasserfreies Calciumchlorid die Formel I, das Hexahydrat entsprechend die Formel II Das chemisch stärkere „Aquan" (Wasser mit zwei Thermonen) hat bei der Vereinigung das schwachere Thermon verdrangt.





Diese Formeln seien aber nur der Ausdruck der monomolekularen, „gasformigen" Phase, die in sehr verdunnter Losung vorliegt Festes Chlorcalcium sei mindestens trimolekular, alle solche Chloride zweiwertiger Metalle enthalten ein „Chlorolringskelett" (III.), sie haben demnach die Formel (IV.), in welcher * das Metallatom bedeutet:





Mit großer Konsequenz wird nun diese Anschauung von Bülow fur eine erhebliche Zahl verschiedenartiger Verbindungen durchgefuhrt, besonders fur Kobaltiake, Doppelsalze, Sauren u. a m. Daß dies möglich ist, ruhrt daher, daß bei Annahme einer hohen Valenz die Kombinationsmoglichkeiten sehr groß werden Es läßt sich dann eben mit Strichen „alles" machen. Um aber uberall die hohe Valenz zur Verfugung zu haben, sieht sich Bülow genötigt, ein „revidiertes" periodisches System zu entwerfen, bei dem z B Pb, Cr, Ag, Au, Cu, Hg in die achte Gruppe geraten, also auch achtwertig werden Daß die Bülowschen Formeln auch durch die Röntgenanalyse der Kristalle widerlegt werden, sei nur nebenbei bemerkt

[1]) Ihre verschiedene Länge bedeutet verschiedene Wärme Also sind die Thermonen einander nicht gleich?

Eine ziemlich weitgehende Ähnlichkeit mit der BÜLOWschen Theorie zeigt diejenige KOHLWEILERS[1]), nur daß derselbe statt der „Thermonen“ die Existenz von „Valenzsystemen“ (vgl. S. 108) annimmt, die sich in Verbindungen wie Wasser oder Ammoniak durch Aufspaltung der „Gruppen“ (vgl. S 108) bilden können. Dem Ammoniak und dem Wasser weist er je zwei solcher freien „Valenzsysteme“ an, dem Platin deren acht, und unter Verwendung dieser zahlreichen neuen Valenzeinzelkräfte ist es natürlich möglich, Bindungsformeln zu konstruieren, die bei Annahme geringerer Valenzzahlen nicht durchführbar sind. Das gleiche gilt für die von ihm gemachte Annahme, daß die Halogene in den Halogendoppelsalzen höher als einwertig sind.

DRITTES KAPITEL

Die Ursache der Valenz. Ältere Ansichten

Die Forschung nach der Ursache, warum die Atome gerade in den für sie charakteristischen Zahlenverhältnissen zusammentreten, steht in engstem Verhältnis mit der Forschung nach der Natur der Verbindungsfähigkeit überhaupt. Erst wenn man erkannt hatte, warum sich die Atome verbinden, konnte man darauf hoffen, die Gesetze ihrer arithmetischen Beziehungen aufzudecken. Daher ist Affinitäts- und Valenzforschung überaus häufig Hand in Hand gegangen. Schon BERZELIUS hatte die elektrische Natur der Affinität propagiert, die sich nachher bestätigt hat, und in der Tat wurde bald nach Aufstellung des Valenzbegriffes wahrscheinlich gemacht, daß Elektrizitätswirkungen auch für die zahlenmäßige Zusammenlagerung der Atome maßgebend sind. Andere Forscher haben zunächst rein mechanische Ursachen für die Valenzbetätigung verantwortlich machen wollen. Wenn auch die ersten Vorstellungen über diese mechanische Wirkung nur primitiv waren, so kommt man doch, je länger je mehr, auf deren Bedeutung zurück. In Wahrheit liegen die Verhältnisse so, daß die elektrischen Einflüsse es sind, die die Verkettung der Atome bewirken, daß aber diese Einflüsse nur dann zur Auswirkung kommen können, wenn sie nicht durch mechanische Ursachen behindert sind. Eine Theorie, die nur eines allein berücksichtigt, wird niemals vollkommen sein

§ 15. Ältere Ausführungen über die mechanische Ursache der Valenz. Mechanische Ursachen wurden zuerst als Veranlassung für die Verbindung der Atome miteinander angesehen, als „Liebe und Haß“ nicht mehr als ausreichende Begründung für die Verbindungsfähigkeit gelten konnten Diese Ursachen wurden zuerst rein körperlich, instrumentähnlich wirkend, gedacht[2]). Spitzen und Haken der Atome bewirkten nach LEMERY (geb. 1645) deren Zusammenhalt, die Gestalt der sich anziehenden Atome hatte den größten Einfluß auf die Bildung und also auch auf die Zusammensetzung der Verbindungen (BUFFON, BERGMAN, WENZEL, BERTHOLLET). Noch gegen das Ende des 19 Jahrhunderts wird die Ansicht vorgetragen[3]),

[1]) Z phys Ch **93**, 113 (1919). — [2]) Vgl OSTWALD, Allgemeine Chemie II, 2, 1. — [3]) SEDGWICK, Chem N **71**, 139 (1895)

daß nullwertige Atome Kugelgestalt besitzen, während die verbindungsfähigen Elemente Kugeln mit abgeschnittenen Segmenten darstellen, derart, daß die Zahl der Valenzen von der Zahl der Flächen abhängig ist, welche durch Entfernung dieser Segmente entstehen.

Wir sind heute nicht mehr geneigt, diese Spekulationen mit jenem überheblichen Hohn abzutun, der ihnen lange Zeit zuteil wurde. Wir wissen jetzt sehr wohl, daß räumliche Verhältnisse auf die Betätigung der Wertigkeit den allergrößten Einfluß ausüben, daß z. B. das Auftreten dreiwertigen Kohlenstoffs an ganz bestimmte Umhüllungen des Kohlenstoffatoms geknüpft ist, daß die Bildung von Koordinationsverbindungen von der Berührungsmöglichkeit der Komponenten weitgehend abhängig ist, ja, daß die gesamte Valenzbetätigung durch Elektronenübergang eigentlich nicht viel anderes ist als das Eindringen einer „Spitze" in ein Gebilde, das die geeignete Lücke hat, um diese Spitze aufzunehmen. Wie nach KEKULÉs Worten etwas absolut Neues noch nicht gedacht worden ist, so ist wohl stets auch im scheinbar vollkommen Falschen etwas Wahrheit enthalten. Nirgends trifft dies mehr zu als in der Valenzlehre.

Zur Zeit der Entstehung des Valenzbegriffs waren, von BERZELIUS' elektrochemischer Theorie abgesehen, nur geringe Ansätze für die Deutung der Verbindungsbildung vorhanden. NAQUETS Vorstellungen (vgl. S. 24) bildeten kaum mehr als eine formale Umschreibung des Verbindungsvorganges, und erst im achten Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts tauchen die ersten Theorien auf, die die Valenz erklären wollen. VAN'T HOFF ist wohl der erste, der eine solche äußert. Er sieht[1]) in den Atomen unregelmäßig gestaltete Gebilde, die dort am besten anziehend wirken können, wo ihre Form am meisten von der Kugelform abweicht, weil sie sich hier anderen Atomen am besten nähern können. In diesem Sinne wird auch die Zahl der Valenzen durch die Form der Atome bestimmt.

Nicht unähnlich hiermit ist eine Theorie von MICHAELIS[2]), die auch heute noch Interesse verdient. Er vermutet an den Atomen eine gewisse Zahl von Angriffspunkten, an denen vorwiegend andere Atome herantreten können. Die Anziehungskraft des punktförmig gedachten Atoms sei also nicht nach allen Richtungen hin gleichwertig, sondern besitze nach bestimmten Richtungen besondere Stärke. Diese Richtungen seien eine Art Pole, die entweder allein die Anziehung erlauben oder Maxima der Anziehung darstellen. Letzteres sei wegen der Existenz molekularer Verbindungen am wahrscheinlichsten, in denen nicht die Pole, sondern die Stellen minderer Anziehungskraft die Bindung vermitteln. Die Anziehung (MICHAELIS sagt „Beschleunigung") sei also nicht allein eine Funktion der Entfernung, sondern auch der Richtung dieser Entfernung im Raum. Sie werde übrigens für kleinere Werte negativ. MICHAELIS gibt dann die mathematische Ableitung für Oszillationen, die sich aus dieser Theorie ergeben, wenn sich die Entfernungen ändern, und macht darauf aufmerksam, daß die Anziehungsmaxima in ihrer Wirkung verändert werden, wenn andere Atome hinzutreten. So würde selbst bei gleichbleibender Zahl dieser Maxima, also gleicher Valenz, deren Intensität je nach Art der hinzutretenden Atome verschieden sein könne, woraus sich z. B. die verschiedene Stabilität von PCl_5 und PCl_3O erkläre.

[1]) Ansichten über organische Chemie. Braunschweig 1871, S. 3. — [2]) Ber. 5. 48 (1872).

Diese Theorie richtet sich gegen Ausführungen von KEKULÉ[1]), der eine Schwingungstheorie der Valenz aufgestellt hatte. Er sieht in der Wertigkeit die Folge eines rein mechanischen Vorganges, nämlich des Zusammenprallens der Atome im Molekül. Je öfter sich ein solcher Zusammenstoß vollziehe, um so höher sei die Wertigkeit; sie ist die relative Anzahl von Stößen, die ein Atom in der Zeiteinheit durch andere Atome erfährt. Eine ähnliche Ansicht findet man später noch bei MOLINARI[2]). Betrachtet man die Sache so, dann hat man, wie MICHAELIS[3]) richtig erkennt, in der Wertigkeit nur einen Mittelwert zu sehen, so wie die Molekulargeschwindigkeiten nach der kinetischen Gastheorie auch nur Mittelwerte sind. Das ist natürlich leicht zu widerlegen[4]).

Daß die Valenzbetätigung eine Formänderung mit sich bringt, ist an sich nicht wunderbar. Daß aber mit zunehmender Valenzbetätigung das Kristallsystem der Verbindung komplizierter wird, könnte, wenn die Beobachtung richtig wäre, einen Rückschluß auf die Ursache der Maximalvalenz ziehen lassen. Diese Behauptung, welche SURAWICZ[5]) aufstellt, hält aber der Nachprüfung nicht stand. Er glaubt zu finden, daß die wasserhaltigen Salze einem Kristallsystem mit höherer Symmetrie anzugehören pflegen als die wasserfreien und belegt dies durch eine größere Tabelle. Er bringt in dieser jedoch nur Salze mit relativ kleinem Wassergehalt. Hier haben wir es in der Tat wohl oft mit einem Anbau von Wasser an das in sich ziemlich kompakte Salzmolekül zu tun, welcher die Symmetrie des Ganzen verringert. Hätte er Salze mit hohem Wassergehalt, wie Alaune usw., berücksichtigt, so würde sich seine Erfahrung nicht bestätigt haben, da hier das Wasser als Packungswasser gerade die Unebenheiten der Molekülobernfläche ausfüllt und dem Ganzen eine symmetrische Gestalt erteilt. Die von ihm beobachtete Zunahme der Asymmetrie bei Anlagerung von etwas Wasser hatte übrigens schon vorher B. KOSMANN[6]) beobachtet und mit der bei der Wasseranlagerung erfolgenden Energieänderung in Beziehung gebracht, allerdings in wenig überzeugender Weise. Er meint, daß infolge der bei der Hydratation erfolgenden Wärmetönung eine Verschiebung der Atome im Kristall eintritt, die dasselbe in ein mehr asymmetrisches Ellipsoid verwandelt, in dem die Atome eine mehr polare Anordnung besitzen. Warum diese Verschiebung gerade im Sinne zunehmender Asymmetrie statthaben soll, ist nicht ersichtlich.

Während diese Autoren die Formänderung als Folge der Wasseranlagerung betrachten, sehen andere — und dies ist für uns wichtiger — den Grund für die Möglichkeit der Wasseranlagerung in der Form der wasserfreien Moleküle. Eine interessante, wenn auch kaum richtige Theorie hat in diesem Sinne TH. SALZER[7]) aufgestellt, die sich auf den Wassergehalt von Salzen zweibasischer Säuren bezieht. Treten zweiwertige Metalle mit den Radikalen solcher Säuren zu Salzen zusammen, so entstehen ringförmige Salze. Die Spannung dieser Ringe kann eventuell so groß sein, daß sie die Kristallbildung nicht zuläßt; in diesem Falle dient das Wasser nach SALZER dazu, diese Spannung zu regulieren, ähnlich wie die Pole eines Hufeisenmagneten durch eine Anzahl dazwischentretender, kleiner Eisenteilchen verbunden und zu einem zusammenhängenden Gebilde geschlossen werden können. An einer großen Anzahl

[1]) Ann. 162, 87 (1872) — [2]) J. pr. Ch. (2) 48, 120 (1893) — [3]) Ber. 5, 453 (1872). — [4]) Vgl. auch LADENBURG, Ber. 5, 322 (1872) — [5]) Ber. 27, 1306 (1894). — [6]) Ber. 27, 1911 (1894); Berg- u. hüttenm. Ztg. 1880, 85. — [7]) Ber. 28, 2033 (1895), Z. phys. Ch. 19, 436 (1896); Pharm. Ztg. 41, 484, 694 (1896), 42, 856 (1898), 43, 897 (1899); J. pr. Ch. (2) 61, 157 (1900).

von Barium- und Calciumsalzen organischer Säuren versucht er diese Theorie zu erhärten, aus der ihm auch die S. 41 gefolgerten Sätze hervorgehen, ebenso wie der Satz, daß mit der räumlichen Entfernung der Carbonyle der zweibasischen Säure der Wassergehalt der Salze steigt. Auf die Widerlegung der SALZERschen Theorie einzugehen, erübrigt sich hier, da sie aus später Gesagtem von selbst erfolgt.

Eine mechanisch-physikalische Deutung der Valenz versucht F. ROSCH[1]), ohne sich über die *Natur* der Kräfte auszusprechen, welche die Atome im Molekül anziehen und abstoßen, indem er annimmt, daß diese Kräfte der dritten Potenz der Entfernung umgekehrt proportional sind. Er untersucht mathematisch die möglichen Gleichgewichtslagen zweier oder mehrerer sich anziehender Atome zueinander unter Voraussetzung einer in geringer Entfernung zwischen ihnen herrschenden Abstoßungskraft c, die mit der Temperatur und der elektrischen Bewegung im Äther veränderlich ist, und einer im Äther erfolgenden Reibung R. Ausgehend von der Gleichung

$$m_1 \frac{d^2 r}{d t^2} = -\frac{a \cdot m_1 \, m_2}{r^2} + \frac{c}{r^3} + R$$

für einen zweiatomigen Körper, in welcher r den Abstand der Atome bedeutet, kann er bei Ausdehnung seiner Betrachtungen auf Verbindungen mit mehr als zwei Atomen, z. B. auf CH_4, zeigen, daß sich die Lagerung der H-Atome auf den Tetraederecken als natürliche Wirkung anziehender und abstoßender Kräfte ergibt, ohne daß man vier vom Mittelpunkte des Systems ausstrahlende Kraftrichtungen als primär voraussetzen muß. *Die Valenz hat daher auch einen rein mechanisch-physikalischen Sinn*; die Bildung derjenigen Verbindungen, welche sich als nicht existenzfähig erwiesen haben, ist ebenso unwahrscheinlich, wie das Stehenbleiben eines Pendels im labilen Gleichgewicht. Die mathematischen Ausführungen ROSCHs in Kürze wiederzugeben, ist leider nicht möglich. Daß die Mechanik zu ähnlichen Systemen führt wie die elektrostatische Wirkung, hat sicherlich zur Folge, daß diese Wirkung nicht durch mechanische Gegenwirkung *gestört wird*. Dafür, daß die mechanische Wirkung die *Ursache* der Valenz ist, hat ROSCH keinen Beweis erbracht, sondern nur dafür, daß sie an sich einer anderen, valenzbedingenden Kraft kein Hindernis bereitet.

Eine Theorie von WRIGHT[2]) würde man wohl vor wenigen Jahren als phantastisch übergangen haben. Die neuesten Untersuchungen über Atomspaltungen lassen es immerhin rätlich erscheinen, sie noch nicht ganz der Vergessenheit anheimfallen zu lassen. WRIGHT nimmt an, daß die Wertigkeit einzelner Elemente zurückzuführen ist auf diejenige hypothetischer Uratome (ultimate atoms). Der Sauerstoff wird betrachtet als zusammengesetzt aus zwei je dreiwertigen Uratomen vom Atomgewicht 8, der Stickstoff aus drei je dreiwertigen vom Atomgewicht 4,66 usw. Der Wechsel der Wertigkeit erklärt sich aus der verschiedenen Bindungsweise dieser Uratome.

§ 16. **Ältere Ausführungen über die *elektrische* Ursache der Valenz.** Daß die Valenzbetätigung eines Atoms gegenüber positiven Elementen eine andere sein kann als gegenüber negativen, hat schon früh dazu geführt, den *Einfluß des elektrischen Charakters auf die Valenz* zu berücksichtigen, ja dieselbe aus den elektrischen Eigenschaften des Atoms herzuleiten.

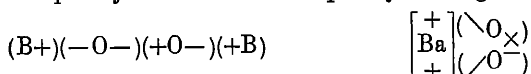
---

[1]) Z. phys. Ch. 23, 24 (1897). — [2]) Chem. N. 24, 189 (1871).

KOLBE[1]) hat zwar die Frage, ob eine verschiedenartige Wertigkeit gegenüber positiven und negativen Elementen anzunehmen sei, zunächst in negativem Sinne beantworten zu dürfen geglaubt, und KOLBES Gründe wurden später durch seinen Schüler RAU[2]) weiter verfochten. Weil im Radikal NH_4 je zwei Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom ersetzbar sind, wird gefolgert, daß die Wertigkeit des Stickstoffs in $-NH_4$ und in $-NO_2$ die gleiche sei. Es könne dann weiter der im NH_4Cl am Stickstoff sitzende negative Chlorrest durch den positiven (!) OH-Rest ersetzt werden, wobei Salpetersäure entsteht. Demnach sei die absolut höchste Sättigungskapazität von der elektrochemischen Natur der verbundenen Atome nicht beeinflußt. Der falsche Schluß rührt von der ungenügenden Kenntnis des elektrochemischen Charakters der Elemente her, er ist dann später von ABEGG und BODLÄNDER (vgl. S. 56) richtiggestellt worden, nachdem bereits KURNAKOW[3]) erkannt hatte, daß den höchsten Wasserstofftypen oft die niedrigsten Oxydformen entsprechen und umgekehrt. RAU unterschied bereits Verbindungen, in denen die Anziehungswirkung nur in einem Pole des Elementes gehäuft sind und die er als unipolare bezeichnet ($\overset{+}{H}\overset{-}{Cl}$, $\overset{+}{H_3}\overset{-}{N}$), von den bipolaren, ($\overset{+}{H_4}\overset{-+}{N}\overset{-}{Cl}$), bei denen sie sich auf zwei Pole verteilt, so daß aber die Summe derselben das Sättigungsvermögen des Elementes ausdrückt. Die mehrpolige Natur der Elemente ist übrigens schon von BLOMSTRAND bei der Formulierung der Verbindungen ausgiebig berücksichtigt worden.

Die Grundlage späterer Anschauungen über den elektrisch-polaren Charakter der valenzbedingenden Kräfte ist von HELMHOLTZ[4]) geschaffen worden und sie ist eine Reihe von Jahren unter nur geringer Veränderung die meist benutzte geblieben. Sie ist charakterisiert durch die gleichzeitige Annahme positiver und negativer Haftstellen am selben Atom. Nacl
stellen, die mit je einem Element
Elektrizität beladen sind. Die Kraft
ist identisch mit der Anziehung der ele
werden von den Atomen mit einer für jedes Ele
festgehalten. Die Metalle und Wasserstoff haben
zur positiven Elektrizität als zur negativen, di
gekehrt. Am stabilsten sind diejenigen chemisc
Valenzstellen mit einem Elektrizitätsquantum diejenigen Atome belad
das betreffende Atom die größere Anziehung hat.

Diese Erklärung berücksichtigt nur diejenige Art von Valenzen, die man später als Hauptvalenzen oder elektrochemische Valenzen zusammengefaßt hat. Für die Bildung der Molekülverbindungen gibt sie, im Gegensatz der Auffassung von MICHAELIS (S. 50), keinen Anhalt. Solche Verbindungen sind nach HELMHOLTZ unter Betätigung einer anderen Kraft entstanden, die direkt von Atom zu Atom wirkt. Nach ihm erklärt es sich auch nur schwierig, warum sich Atome des gleichen Elementes miteinander verketten, man muß nämlich annehmen, daß dann eine positive Stelle des einen Atoms mit einer negativen des anderen in Verbindung tritt. Es führt das zu Formeln, die etwas unwahrscheinlich aussehen, so deutet RICHARZ[5]) z. B. das Wasserstoffperoxyd bzw. das Bariumperoxyd in folgender Weise.

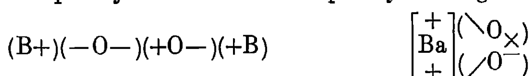


[1]) Lehrbuch der organischen Chemie I, 23. — [2]) J. pr. Ch. (2) 20, 232 (1879). — [3]) J. pr. Ch. (2) 52, 519 (1895). — [4]) Rede zu FARADAYS Gedächtnis. Vorträge und Reden II, 275, J. chem. Soc. 1881, 277. — [5]) Ber. 21, 1678 (1888).

KOLBE[1]) hat zwar die Frage, ob eine verschiedenartige Wertigkeit gegenüber positiven und negativen Elementen anzunehmen sei, zunächst in negativem Sinne beantworten zu dürfen geglaubt, und KOLBES Gründe wurden später durch seinen Schüler RAU[2]) weiter verfochten. Weil im Radikal NH_4 je zwei Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom ersetzbar sind, wird gefolgert, daß die Wertigkeit des Stickstoffs in $-NH_4$ und in $-NO_2$ die gleiche sei. Es könne dann weiter der im NH_4Cl am Stickstoff sitzende negative Chlorrest durch den positiven(!) OH-Rest ersetzt werden, wobei Salpetersäure entsteht. Demnach sei die absolut höchste Sättigungskapazität von der elektrochemischen Natur der verbundenen Atome nicht beeinflußt. Der falsche Schluß rührt von der ungenügenden Kenntnis des elektrochemischen Charakters der Elemente her, er ist dann später von ABEGG und BODLÄNDER (vgl. S. 56) richtiggestellt worden, nachdem bereits KURNAKOW[3]) erkannt hatte, daß den höchsten Wasserstofftypen oft die niedrigsten Oxydformen entsprechen und umgekehrt. RAU unterschied bereits Verbindungen, in denen die Anziehungswirkung nur in einem Pole des Elementes gehäuft sind und die er als unipolare bezeichnet ($\overset{+-}{HCl}$, $\overset{+-}{H_3N}$), von den bipolaren, ($\overset{+-+-}{H_4NCl}$), bei denen sie sich auf zwei Pole verteilt, so daß aber die Summe derselben das Sättigungsvermögen des Elementes ausdrückt. Die mehrpolige Natur der Elemente ist übrigens schon von BLOMSTRAND bei der Formulierung der Verbindungen ausgiebig berücksichtigt worden.

Die Grundlage späterer Anschauungen über den elektrisch-polaren Charakter der valenzbedingenden Kräfte ist von HELMHOLTZ[4]) geschaffen worden und sie ist eine Reihe von Jahren unter nur geringer Veränderung die meist benutzte geblieben. Sie ist charakterisiert durch die gleichzeitige Annahme positiver und negativer Haftstellen am selben Atom. Nach HELMHOLTZ besitzt das Atom gewisse Valenzstellen, die mit je einem Elementarquantum positiver oder negativer Elektrizität beladen sind. Die Kraft, welche von diesen Valenzstellen ausgeht, ist identisch mit der Anziehung der elektrischen Elementarquanten. Diese selbst werden von den Atomen mit einer für jedes Element charakteristischen Anziehung festgehalten. Die Metalle und Wasserstoff haben eine sehr viel stärkere Anziehung zur positiven Elektrizität als zur negativen, die Nichtmetalle verhalten sich umgekehrt. Am stabilsten sind diejenigen chemischen Verbindungen, in denen alle Valenzstellen mit einem Elektrizitätsquantum derjenigen Art beladen sind, zu der das betreffende Atom die größere Anziehung hat.

Diese Erklärung berücksichtigt nur diejenige Art von Valenzen, die man später als Hauptvalenzen oder elektrochemische Valenzen zusammengefaßt hat. Für die Bildung der Molekülverbindungen gibt sie, im Gegensatz der Auffassung von MICHAELIS (S. 50), keinen Anhalt. Solche Verbindungen sind nach HELMHOLTZ unter Betätigung einer anderen Kraft entstanden, die direkt von Atom zu Atom wirkt. Nach ihm erklärt es sich auch nur schwierig, warum sich Atome des gleichen Elementes miteinander verketten, man muß nämlich annehmen, daß dann eine positive Stelle des einen Atoms mit einer negativen des anderen in Verbindung tritt. Es führt das zu Formeln, die etwas unwahrscheinlich aussehen, so deutet RICHARZ[5]) z. B. das Wasserstoffperoxyd bzw. das Bariumperoxyd in folgender Weise



$$(\mathrm{H}+)(-\mathrm{O}-)(+\mathrm{O}-)(+\mathrm{H}) \qquad \left[\begin{matrix}+\\ \mathrm{Ba}\\ +\end{matrix}\right]\left(\begin{matrix}\diagdown \mathrm{O}_{\times}\\ \diagup \mathrm{O}^{-}\end{matrix}\right)$$

[1]) Lehrbuch der organischen Chemie I, 23. — [2]) J. pr. Ch. (2) 20, 232 (1879). — [3]) J. pr. Ch. (2) 52, 519 (1895). — [4]) Rede zu FARADAYS Gedächtnis. Vorträge und Reden II, 275, J. chem. Soc. 1881, 277. — [5]) Ber. 21, 1678 (1888).

er nimmt in ihnen also je ein Sauerstoffatom an, das zwei negative Valenzstellen betätigt und eines, das eine negative und eine positive Valenzstelle in Funktion setzt. Er erklärt übrigens daraus das verschiedenartige Verhalten der beiden Arten von Peroxyden, wie Manganperoxyd und Bariumperoxyd, indem die letzteren, infolge der positiv beladenen Valenzstellen, einen größeren Energiegehalt haben als z. B. [O=][‡Mn‡][+O], in dem der Sauerstoff nur diejenige Elektrizitätsart trägt, zu der er große Anziehung besitzt. — Auf die Theorie der „Neutralvalenzen" von SPIEGEL (vgl. S. 233), die ebenfalls positive und negative Elektrizitätseinheiten verwertet, sei hier verwiesen.

Die HELMHOLTZsche Lehre von der Natur der Valenz erlitt in den nächsten Jahren einige Auslegungen und Umdeutungen, die ihr kaum zum Vorteil gereichten und die meist aus dem Bedürfnis entsprangen, diese Lehre gewissen Spezialfällen anzupassen, mit denen sie immer in Widerspruch geriet, weil die Annahme gleichzeitigen Vorkommens positiver und negativer Valenzhaftpunkte am selben Atom Schwierigkeiten bot. Interessant ist in dieser Hinsicht eine recht verschnörkelte Auffassung, die der Chemiker VICTOR MEYER und der Physiker EDUARD RIECKE[1]) gemeinsam ausarbeiteten, um gewisse Isomerien zu erklären, die sich später als stereochemisch herausgestellt haben. Auf Grund der Tatsache, daß einfache Kohlenstoffbindung eine Drehung um die Bindungsachse gestattet, doppelte aber nicht, auf Grund schließlich der Annahme, daß die vier Haftpunkte der Valenzen am Kohlenstoffatom zwar tetraedrisch verteilt, aber angeblich doch verschiebbar sind, sowie daß auch bei einfacher Bindung unter gewissen Umständen freie Drehung ausgeschlossen ist, stellen sie folgende Hypothese auf:

Das Atom selbst ist der Träger spezifischer Affinität. Es ist umgeben von einer Ätherhülle, an deren Oberfläche die Valenzhaftpunkte (für Kohlenstoff vier) symmetrisch verteilt sind. Da sie sich gegenseitig abstoßen, so nehmen sie bei kugelförmiger Gestalt der Hülle die Ecken eines Tetraeders ein, sie sind aber doch unter äußeren Einflüssen gegeneinander verschiebbar. Jeder Haftpunkt besteht aus einem Doppelpol (Dipol), der in naher Entfernung ein positives und ein negatives Ende besitzt. Diese Dipole sind verschiebbar, derart, daß sie z. B. die positiven Enden auf den Atommittelpunkt richten und die negativen von ihm entfernen können, oder auch positive und negative Enden in gleiche Entfernung vom Mittelpunkt bringen können. Diese Dipole erklären nun, warum sich auch gleichartige Atome aneinander lagern können. Fig. 6 gibt das Aussehen des Kohlenstoffatoms (in Aufsicht), Fig. 7 und 8 die Verbindung zweier Kohlenstoffatome, die, wie man sieht, in verschiedener Weise erfolgen kann, in Fig. 7 bleibt die Drehbarkeit um die Achse erhalten, in Fig. 8 kann sie nicht erfolgen, da die Richtungsänderung eines Dipols hier auch diejenige der anderen zur Folge haben mußte. Fig. 9 schließlich zeigt die Verhältnisse bei doppelter Bindung, wo natürlich Drehung ausgeschlossen ist. — Die Bedenken gegen die Richtigkeit dieser Theorie liegen heutigen Tages so deutlich auf der Hand, daß sie hier kaum besprochen werden brauchen. Zur Zeit ihres Entstehens war dies aber durchaus nicht der Fall.

Etwas näher den heutigen Anschauungen und in mancher Beziehung schon Vorläufer der LEWISschen Theorie sind Ausführungen von H. SACHSE[2]), die ebenfalls die Valenz als Auswirkung elektrischer Ladung ansehen. Er definiert dieselbe als Anzahl der stabilen Punktberührungen, die ein Atom eingehen kann, indem er diese Punktberührungen unter dem Einfluß elektrischer Kräfte sich vollziehen läßt, derart, daß eine Ladungsstelle eines Atoms eine ebensolche eines anderen direkt deckt. Ist dann einfache Bindung die Folge solcher Punktberührung, so ist doppelte die Folge zweier Punktberührungen, also Zusammenlagerung nach einer Linie (Kante) und dreifache Bindung, dreifache Punktberührung, ist Zusammenlagerung nach einer Fläche. Diese Dinge gehen eigentlich schon aus den stereochemischen Anschauungen,

[1]) Ber. 21, 946 (1888). — [2]) Z. phys. Ch. 11, 185 (1893).

besonders aus der Tetraederanschauung des Kohlenstoffatoms hervor, auf die SACHSE auch exemplifiziert. Betrachtet man das Atom als Summe einer großen Menge von Punkten, an dessen Ecken aber die Ladungen verteilt sind, so werden um die nicht an den Ecken befindlichen Punkte Solenoide kreisen, deren Stromintensität nun für das weitere Verhalten des Atoms von großer Wichtigkeit ist Durch Induktionswirkung eines Atoms auf das andere können die Stellen desselben verschiedenartiges Potential und sogar verschiedenartiges Vorzeichen der Ladung erhalten. Die Vereinigung zweier Atome kann entweder durch die an sich entgegengesetzte Ladung an den Ecken erfolgen oder auch, wenn diese Ladung in den freien Atomen gleichnamig ist, durch die bei der Annäherung neu auftretenden richtenden Wirkungen, welche die Solenoide aus ihrer bisherigen Lage verschieben. Die Gesamtheit der Lagen der Solenoide und die größere

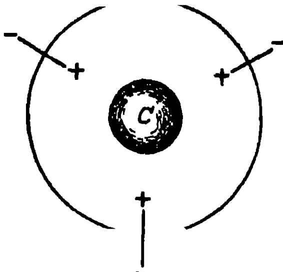


Fig. 6
Einzelnes Kohlenstoffatom

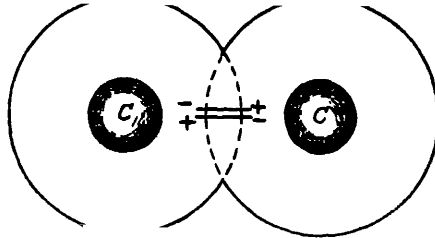


Fig. 7. Zwei Kohlenstoffatome, um die Verbindungsachse drehbar

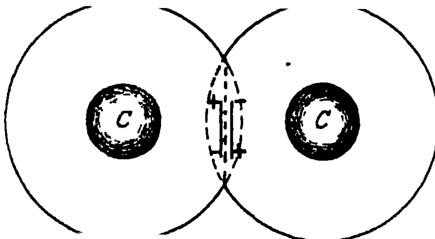


Fig. 8. Zwei Kohlenstoffatome, nicht um die Achse drehbar

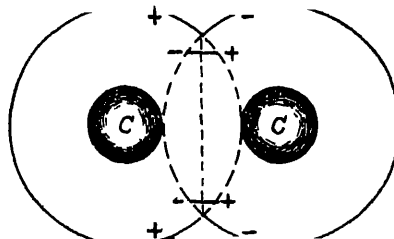


Fig. 9.
Zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatome

oder geringere Stabilität derselben bestimmen also die Polarität eines Elementes und den Grad derselben. Damit wird aber ein Zusammenhang zwischen der Gestalt, also auch der Wertigkeit (Eckenzahl) der Atome und dem Grade ihrer Polarität wahrscheinlich gemacht, denn je geringer die Zahl der Ecken, um so ausgesprochener können die Solenoide durch Richtung nach einem Ende verschoben werden, um so ausgesprochener positiv oder negativ ist das Element.

Die Mängel von HELMHOLTZ' dualistischer Theorie, die hauptsächlich in der gleichzeitigen Annahme positiver und negativer Valenzhaftpunkte am gleichen Atom bestanden, sind schon von ihm selbst lebhaft empfunden und sogar in der in seinem Nachlaß aufgefundenen[1]) unitarischen Darstellungsweise in einer sich der heutigen stark nähernden Auffassungsart beseitigt worden. Er nimmt jetzt nur eine Art von Elektrizität an, die in immer gleichen Quanten vorkommt, welche

[1]) Vgl. KÖNIGSBERGER, Helmholtz-Biographie. Bd 2, 279 Braunschweig 1903.

sich gegenseitig abstoßen, und zwar mit der Kraft $\frac{e^2}{r^2}$. Diese Elektrizitätsquanten bezeichnet er als „elektrische Atome". Ebenso besitzen auch die Massenatome Stellen, welche aufeinander eine ähnliche abstoßende Wirkung von der Kraft $\frac{e^2}{4\,r^2}$ ausüben. Diese Kraft ist jedoch entgegengesetzt derjenigen der elektrischen Atome, denn elektrische Atome und Valenzstellen der Massenatome ziehen sich gegenseitig an, jedes Paar mit der Kraft $-\frac{1}{2}\frac{e^2}{r^2}$. Ein elektrisches Atom vermag zwei Valenzstellen von Massenatomen zu neutralisieren, so daß ein solches Aggregat in hinreichender Entfernung keine Anziehung, weder auf Valenzstellen, noch auf elektrische Atome, ausübt. Ein Körper ist daher nach außen hin elektrisch neutral, wenn er auf ein elektrisches Atom zwei Valenzstellen enthält, er ist aber nach außen hin elektrisch, wenn er entweder einen Überschuß von Valenzstellen oder einen solchen von elektrischen Atomen besitzt, und zwar ist er entweder positiv oder negativ, je nachdem das eine oder das andere überwiegt. HELMHOLTZ nimmt übrigens an, daß die anziehenden Kräfte in sehr geringen (molekularen) Entfernungen mit der Annäherung schneller zunehmen, als in etwas weiteren, der dadurch entstehende Überschuß an Arbeit bei Annäherung auf molekulare Entfernung ist verschieden und prägt sich einerseits in der Stellung in der VOLTAschen Spannungsreihe aus, anderseits in der chemischen Verwandtschaftskraft. Im Konkurrenzfalle werden diejenigen Verbindungen entstehen, bei denen die Anziehung in molekularer Entfernung den größten Wert hat. Da sich das elektrische Atom ebensowohl mit zwei gleichartigen, wie mit zwei verschiedenen Atomen verbinden kann, so ist hier die Entstehung von Molekeln, wie H_2, ebenso erklärt wie diejenige von Molekeln, wie HCl, was einen großen Fortschritt der Theorie gegen frühere darstellt.

§ 17. **Elektroaffinität und Valenz.** Es sei die Ursache des Vorhandenseins elektrisch differenter Punkte im Atom zunächst außer acht gelassen und nur die Tatsache ihrer Existenz hingenommen. Man kann dann versuchen, die Intensität ihrer Wirkung mit der Höhe der Valenzzahl in Zusammenhang zu bringen. Diesen Weg hat ABEGG[1]) in Fortsetzung seiner bekannten, gemeinsam mit BODLÄNDER[2]) veröffentlichten Gedanken eingeschlagen (vgl. S. 226). In der Meinung, daß es nicht wesensverschiedene Bindungskräfte sind, welche die Entstehung der Haupt- und der Nebenvalenzverbindungen veranlassen, sieht er mit Recht in den Verbindungen mit maximaler Hauptvalenz die Grenze der Anlagerungsfähigkeit noch nicht erreicht. In diesem Sinne läßt er den für die Systematik besonders in der organischen Chemie wertvollen Begriff der konstanten Valenz fallen und schreibt, wie dies schon mehrere andere vor ihm getan haben, den Atomen die Fähigkeit zu, ihre Valenzen je nach den äußeren Bedingungen (Druck und Temperatur) und vor allem je nach der Natur der ihnen gegenübertretenden Elemente in wechselnder Anzahl und mit größerer oder geringerer Intensität in Wirkung zu bringen. Die Gründe für die so entstehende Valenzvariation sucht er folgendermaßen darzulegen.

[1]) Z. anorg. Ch. 39, 333 (1904). — [2]) Z. anorg. Ch. 20, 453 (1899).

Eine Systematik der Valenzbeziehungen der Elemente ergibt sich aus dem periodischen System. Nimmt man mit MENDELEJEFF an, daß die höchsten Sauerstoffverbindungen, soweit sie Basis- oder Säureanhydride sind (also nicht Peroxyde), die Maximalvalenz eines Elementes erweisen, so ist diese Maximalvalenz im allgemeinen übereinstimmend mit der Gruppennummer des periodischen Systems. Beziffert man sie aber nach dem Verbindungsvermögen der Elemente gegenüber Wasserstoff, so nimmt diese Maximalvalenz von der vierten Gruppe an wieder regelmäßig ab. Die Maximalvalenz kann also gegenüber Sauerstoff anders sein als gegenüber Wasserstoff, das heißt sie ist abhängig von der Natur des Gegenelementes. Sie wird daher wohl um so stärker variieren, je verschiedenartiger die Gegenelemente sind. Diese Verschiedenartigkeit zeigt sich aber vorzüglich in der Elektroaffinität, die ja auch eine periodische Eigenschaft ist. Die Natur des Unterschiedes ist also eine polare; bei den polar am meisten verschiedenen Elementen wird die Maximalvalenz die größten Unterschiede aufweisen können, da aber alle Elemente voneinander polar verschieden sind, so werden sich Unterschiede in verschiedenen Abstufungen zeigen.

Die Hauptvalenz, von ABEGG Elektrovalenz oder Valenz für Ionenladungen genannt, ist fast niemals größer als die Gruppennummer (Ausnahme Cu und Au).

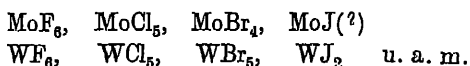
Tritt ein Element in verschiedenen Elektrovalenzstufen auf, so sind die Affinitäten der höheren Stufen meist schwächer als die der niederen, z. B. ist das chemische Potential des Chlors in $FeCl_3$ größer als in $FeCl_2$, in PCl_5 größer als in PCl_3. Je mehr Ladungen bereits aufgenommen sind, um so schwieriger werden etwa noch hinzutretende Ladungen festgehalten werden können, ähnlich wie bei der Dissoziation des Wasserstoffs aus einer zweibasischen Säure diejenige des einen Atoms durch die Nähe des zweiten erleichtert wird. Bei Atomen von hoher Maximalvalenz liegen sich die Valenzstellen besonders nahe, es wird daher die elektrochemische Absättigung einer Valenz eines vielwertigen Atoms die Affinität der übrigen Valenzen zum Elektron mehr schwächen als in einem wenigerwertigen Atom.

Was nun für die Ionisation, die Elektronenbindung gilt, wird auch für die Bildung nichtionisierter Verbindungen gelten. Denn auch in ihnen werden die polaren Gegensätze der Komponenten fortbestehen. Wenn die siebenwertigen Halogene gegen Chlor nur noch drei Valenzen betätigen können (JCl_3), der fünfwertige Phosphor aber deren fünf (PCl_5), so wird dies damit zusammenhängen, daß die Valenzstellen in der siebenten Gruppe einander zu nahe liegen, als daß sie noch trotz der gegenseitigen Abstoßung der Chloratome besetzt werden konnten. Da außerdem in der gleichen Gruppe das Volumen der Atome mit zunehmendem Atomgewicht steigt, auf ihm also die Valenzpunkte um so weiter voneinander entfernt liegen, je schwerer das Element ist, so steigt die Fähigkeit zur Betätigung maximaler Valenz in gleicher Gruppe mit zunehmendem Atomgewicht. Diese Eigenschaft ist ja sehr bekannt. Es ist z. B. der Stickstoff gegen Chlor nur dreiwertig, der Phosphor aber fünfwertig. SCl_4 ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig, $SeCl_4$ dissoziiert erst bei hoher Temperatur, $TeCl_4$ ist unzersetzt vergasbar.

Will man diese Gründe für die Valenzbetätigung bzw. Verbindungsfähigkeit verallgemeinern, so muß man allerdings die Voraussetzung machen, daß alle Ver-

bindungen polarer Natur sind. ABEGG ist dieser Meinung und sucht sie zu begründen. Daß die Kräfte, welche die Atome zu einer Verbindung zusammenhalten, stets polar sind, glauben wir heute erst recht; es tut dabei nichts zur Sache, daß in manchen Verbindungen die Polarität sich auch nach der Verbindungsbildung nach außen hin noch bemerkbar macht, während dies bei anderen Verbindungen nicht der Fall zu sein braucht. Die Unterscheidung zwischen polaren und nichtpolaren Verbindungen schließt nicht ein, daß die Bausteine, welche die nichtpolaren Verbindungen zusammensetzen, einzeln betrachtet, unpolarer Natur wären.

Der Maximalwert der Valenz ist aber nicht gegenüber allen Elementen vorhanden, sondern nur gegenüber denjenigen, die die größte polare Verschiedenheit haben. So ist Schwefel zwar gegenüber dem Sauerstoff und dem Fluor sechswertig, gegenüber den anderen Halogenen aber von geringerer Wertigkeit, da diese schwächer negativ und polar dem Schwefel ähnlicher sind. Ähnliche Abstufungen haben wir in den Reihen


MoF_6, $MoCl_5$, $MoBr_4$, $MoJ(?)$
WF_6, WCl_5, WBr_5, WJ_2 u. a. m.

Diese Valenzschwankungen beziehen sich aber nur auf Elemente, welche den positiven Bestandteil einer Verbindung bilden. Sie werden z. B. von Schwefel gezeigt, wenn er mit den stärker negativen Halogenen verbunden ist, niemals aber, wenn er selber den negativen Bestandteil bildet, dann ist er immer zweiwertig. Ebenso verhält sich der Sauerstoff; die Halogene sind als negative Bestandteile stets einwertig, als positive (J in JCl_3 oder in J_2O_5) können sie auch höherwertig sein. Die negative Elektrovalenz ist auf der rechten Hälfte des periodischen Systems ebenso konstant wie die positive auf der linken Hälfte. Als Ursache hierfür vermutet ABEGG, daß bei Vorhandensein nur weniger Valenzen ihre Affinitäten so nahe gleich sind, daß eine stufenweise Absättigung nicht möglich ist. Daß das periodische System im Hinblick auf die Elektrovalenz nun nicht völlig symmetrisch ist, indem die negative Elektrovalenz den Wert 4 niemals übersteigt, während die positive dies tut, rühre vielleicht daher, daß die Affinität des negativen Elektrons zur Materie geringer ist als die des positiven; mehrere negative Elektronen wirken viel erheblicher abschwächend auf die Haftintensität jedes einzelnen, als dies bei den positiven der Fall ist. Heute, wo wir nur eine Elektronenart anerkennen, werden wir diese Erscheinung so erklären, daß wir annehmen, daß die Tendenz zur Ergänzung des äußeren Elektronenmantels nur besteht, wenn mindestens die Hälfte desselben schon vorgebildet ist. Sind weniger Elektronen als die Hälfte vorhanden, so kann nur Elektronenabbau, nicht aber Aufbau erfolgen. Abbau jedoch ist auch möglich, wenn mehr als die Hälfte des äußeren Mantels schon gebildet ist

Schon ABEGG hat erkannt, daß die Summe der positiven und negativen Maximalvalenzen sich häufig (er sagt sogar stets) zur Zahl 8 ergibt[1]), und zwar entsprechen die ersteren der Gruppennummer. Ob ein Element seine positive oder negative Elektrovalenz betätigt, hängt von der polaren Natur seines Verbindungsgenossen ab Die an Zahl geringeren, daher stärkeren Valenzen bezeichnet ABEGG

[1]) Der Satz, daß die Summe der Valenzen eines Elementes gegenüber Wasserstoff (bzw. positiven Elementen) und Sauerstoff (bzw. negativen Elementen) 8 beträgt, ist übrigens zuerst von MENDELEJEFF aufgestellt worden

als Normalvalenzen, die an Zahl größeren, somit schwacheren, welche also die entgegengesetzte Polaritat wie die Normalvalenzen besitzen, nennt er Kontravalenzen. So besitzt Cl 1 negative Normalvalenz und 7 positive Kontravalenzen und analog Ag 1 positive Normalvalenz und 7 (hypothetische) Kontravalenzen Die Betatigung der maximalen Valenz ist nicht notwendig; je großer die Maximalvalenz ist, desto mehr Valenzstellen neigen dazu, latent zu werden, so daß namentlich die Kontravalenzen selten vollig abgesättigt sind. Wachsendes Atomgewicht erleichtert ihre Betätigung, besonders für die Kontravalenzen zeigt sich, daß die negative Elektroaffinitat (also nach jetziger Annahme durch Elektronenaufnahme hervorgerufen) erheblich schwacher ist als die positive.

Danach ergibt sich folgende Verteilung der Valenzen im periodischen System

	Gruppe						
	1	2	3	4	5	6	7
Normalvalenzen	+1	+2	+3	± 4	−3	−2	−1
Kontravalenzen	(−7)	(−6)	(−5)		+5	+6	+7

Mit welcher seiner beiden Elektrovalenzen und mit wie vielen ein Element sich betätigt, hängt vom Polaritätsunterschied seines Verbindungsgenossen ab.

Zur Entscheidung über den polaren Charakter eines Elementes in einer Verbindung dienen als Kriterien: 1. die Ionenbildung; 2. die Hydrolyse; 3. seine Stellung im periodischen System gegenüber dem Verbindungsgenossen; 4. die Formel der Verbindung, falls die Maximalzahl der Valenzen ins Spiel tritt. Abegg erortert dies am Beispiel des Phosphorstickstoffs P_3N_5; ist P oder N das positive Element? Kriterium 1. versagt hier aus Mangel an geeignetem Losungsmittel; 2. erweist, daß der Phosphor der positive, der Stickstoff der negative Bestandteil ist, denn bei der Hydrolyse verbindet sich P mit den negativen OH′-Gruppen, N mit dem positiven H˙. Kriterium 3. spricht im gleichen Sinne, denn das Atomgewicht des P ist höher als das des in der gleichen Gruppe stehenden N; P ist also der positivere Bestandteil. Kriterium 4. zeigt für den Phosphor die Valenzzahl 5; als negativ wirkendes Element dürfte er nach obiger Tabelle nur drei Valenzen zeigen.

Auch die mehratomigen Moleküle von Elementen muß man demnach als polare Verbindungen auffassen, derart, daß etwa in einem zweiatomigen Molekul das eine Atom seine Normalvalenz, das andere seine Kontravalenz betätigt Hiermit steht in Einklang, daß die Metalle im allgemeinen einatomige Moleküle besitzen, denn die Neigung der ersten Gruppen des periodischen Systems zur Betätigung der Kontravalenzen ist nur gering. Auch daß die Halogene stets zweiatomig auftreten, steht damit in Zusammenhang, daß ihre Normalvalenz nur den Wert 1 besitzt. wahrend die hohen Kontravalenzen einer weitgehenden Absattigung widerstreben· je höher aber die Normalvalenz, je niedriger also die Kontravalenz, um so leichter wird diese voll in Erscheinung treten und so haben wir in der Mitte des periodischen Systems die Elemente mit höchster Komplikation des Moleküls.

Fraglich bleibt zunachst, ob nicht neben der polaren Affinitat auch eine unpolare zur Betatigung kommt, eine sogenannte Atomaffinität individueller

Natur. Solche konnte etwa in der Gruppe der Halogene darin zum Ausdruck kommen, daß die Molekülfestigkeit vom Fluor zum Jod abnimmt. Wir finden aber die gleiche Reihenfolge der Bindungsfestigkeit auch in den Halogenwasserstoffen, in den Halogenmetallen (z. B. Cuprihalogeniden), und auch sonst zeigt sich z. B. in den Reihen H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te oder NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3 oder CH_4, SiH_4 stets ein Ansteigen der Stabilität mit fallendem Atomgewicht des mit Wasserstoff verbundenen Metalls. Die „Atomaffinität" geht also jedenfalls der negativen Elektroaffinität parallel, ist also wohl doch eine Äußerung derselben. Es fragt sich nur, warum sie gerade der negativen und nicht der positiven Elektroaffinität gleichläuft. Dies erklärt sich nach ABEGG damit, daß in den höheren Gruppen (zu diesen zählen ja die Elemente der obigen Reihen) die negative Normalvalenz klein, die positive Kontravalenz aber groß ist, so daß die Stärke der negativen Valenz hier überwiegend und für den Zusammenhalt maßgebend ist. Verbindungsreihen von der linken Seite des periodischen Systems sollten sich umgekehrt verhalten, doch läßt sich dies aus Mangel an Kenntnis solcher Reihen nicht feststellen. Je mehr sich aber die Zahlen der Normal- und Kontravalenzen einander nähern (in der Mitte des periodischen Systems), um so mehr verschwindet die Vorliebe für eine bestimmte Valenzart, die Elemente werden amphoter, bis zur Indifferenz des Kohlenstoffs.

Dem einfachen Valenzgesetz ordnen sich, wie ABEGG später ausführt[1]), am sichersten diejenigen Verbindungen unter, deren Komponenten die größte polare Verschiedenheit besitzen, während diejenigen mit geringerer Verschiedenheit geneigt sind, mit wechselnder Wertigkeit zu fungieren. Elementenpaare ersterer Art nennt ABEGG „heteropolar", solche der zweiten Art „homoopolar", wobei jedoch der Unterschied stets nur ein gradueller sein kann, da ja alle Verbindungen auf Grund polarer Gegensätze entstanden sind. — Prototype heteropolarer Verbindungen sind ihm solche, deren Komponenten im periodischen System sich in extremen Gruppen befinden, z. B. KCl, BaJ_2, HgS; homöopolar sind nach ABEGG z. B. Metalllegierungen. Es ist bekannt, wie fruchtbar dieser Gedanke ABEGGS geworden ist und wie nützlich sich, auch über das Gebiet der Valenzlehre hinaus, die Einteilung der Verbindungen in hetero- und homoopolare erwiesen hat. Eine Veränderung hat sich jedoch insofern vollzogen, als ABEGG die Valenz als Ursache der Polaritätsart betrachtet, während man jetzt nicht die ursprüngliche Valenz, sondern die Gruppierung der sie bedingenden Elektronen als maßgebend für den polaren Charakter ansieht.

BERZELIUS' elektrochemische Theorie enthält, wie schon ABEGG hervorhebt, vieles, was auch die ABEGGsche Anschauung in den Vordergrund stellt, insbesondere den durch die Polarität der Valenzen bedingten Dualismus, der auch für die Auffassung der kompliziertesten, z. B. der organischen Verbindungen nötig wird. Dieser Dualismus ist nichts anderes als eine Vorstellung über die Gliederung einer Verbindung in Valenzpaare und in dieser Hinsicht ist im Sinne der Auffassung ABEGGS das Gebiet der organischen Verbindungen lediglich graduell verschieden von dem der anorganischen, richtiger elektrolytischen. Ionenspaltung zeigt sich dort, wo die polare Verschiedenheit am größten ist. Die auf organische Reaktionen zu ziehende Folgerung ist dann, daß auch diese Ionenreaktionen sind, allerdings wegen der

[1]) Z. anorg. Ch. 50, 309 (1906).

sparlichen Dissoziation zeitlich verlangsamt. Die zahlreichen Reaktionen, die unter Zwischenbildung eines Anlagerungsproduktes und Aufspaltung desselben in anderen Querschnitt der Anlagerungsverbindung sich vollziehen, berücksichtigt ABEGG nicht; sie aber spielen gerade bei organischen Reaktionen eine wesentliche Rolle.

Besonders interessant liegen die Verhältnisse beim **Kohlenstoff**, weil dieser ebensoviel positive wie negative Valenzen aufweist; das zeigt sich einerseits in der Bildung von Verbindungen wie CCl_4, andererseits in derjenigen von Metallcarbiden. Auch in den Metallalkylen ist der Kohlenstoff negativ, denn es zerfällt z. B. $Zn(CH_3)_2$ in Wasser unter Bildung von $Zn(OH)_2$ und CH_4, das CH_3 hat sich also des positiven Wasserstoffs bemächtigt. Da andererseits der Kohlenstoff nie mehr als vier Valenzen betätigt, so folgt daraus, daß immer nur *eine* Valenzart in Erscheinung treten kann, entweder die Normal- oder die Kontravalenz. Werden allerdings nur *drei* Valenzen einer Art beansprucht, so kann die vierte als Valenz der andern Art in Erscheinung treten und so deutet ABEGG das **Äthan**, H_3C-CH_3 derart, daß er in den beiden Kohlenstoffatomen entgegengesetzt polare Valenzen annimmt, die ihre Bindung vollziehen. Zum mindesten wird z. B. in H_3C-CH_2Cl das mit dem negativen Chlor durch positive Valenz verbundene Kohlenstoffatom nach der anderen Seite hin starkere negative Wirkung haben, als das nur mit Wasserstoff verbundene, das nun der $-CH_2Cl$-Gruppe gegenüber positiv fungiert. Damit stimmt überein, daß weitere Cl-Atome sich mit Vorliebe an das bereits substituierte Atom binden. Die Folgerungen, die ABEGG hieraus auf die Bildung organischer Verbindungen zieht, sind recht weitgehend, aber zu wenig fundiert, um hier ausführlich erörtert werden zu können. Der Schluß der *teilweisen* Negativierung ist später vielfach ausgebaut worden; vgl. Kap. VIII.

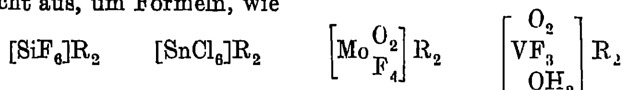
§ 18. Einige Einwände gegen ABEGGS Theorie. Die Anwendung der *Lehre vom elektrochemischen Gegensatz* auf die Bildung der *organischen* Verbindungen hat zahlreiche Gegner ins Feld gerufen. In der Tat ist sie ja auch in dem von ABEGG unterstellten Sinne nicht streng richtig. Aber die Tatsache, daß die Verkettung auch in *organischen* Verbindungen durch elektrische Kräfte geschieht, ist jetzt anerkannt und diese Anerkennung wurde durch ABEGG wirkungsvoll vorbereitet.

KAUFFMANN[1]) hält, was die organische Chemie anbetrifft, die Annahme polarer Valenzen nicht für notwendig, teilweise sogar für schädlich. Um der Tatsache gerecht zu werden, daß der Kohlenstoff nie mehr als vier Valenzen betätigt, obgleich er doch im CH_4 deren vier negative, im CCl_4 deren vier positive aufweisen soll, deren einige z. B. im CH_3Cl auch nebeneinander auftreten können, muß man voraussetzen, daß die Ausübung der einen Valenzart die der andern behindert, derart, daß für jede fungierende Valenz der einen Art eine solche der andern Art ausgeschaltet wird. Daran nimmt KAUFFMANN Anstoß. Die symmetrische Struktur, die nach allen Erfahrungen im Kohlenstoffskelett des Äthans, CH_3-CH_3, herrscht, widerspricht ebenfalls der Annahme einer Polarität zwischen den beiden Kohlenstoffatomen, es sei denn, daß man ein Oszillieren der Valenzarten in beiden Atomen voraussetzen wolle. Noch schwieriger ist es, die Theorie ABEGGS auf die organischen *Ammoniumverbindungen* anzuwenden. Im Ammoniumchlorid sollen nach ABEGGS Ansicht drei Wasserstoffatome durch die negativen Valenzen des Stickstoffs, das vierte aber durch die positive Kontravalenz desselben gebunden sein, woraus sich die leichte thermische Spaltbarkeit erklärt. Dann müßten aber doch in den

[1]) Valenzlehre, S. 220

organischen Alkylverbindungen des Stickstoffs ähnliche Divergenzen in der Bindungsart der einzelnen Alkylreste vorliegen, während in Wahrheit alles dafür spricht, daß ihre Bindungsart durchaus ähnlich ist.

Andere Gegner der ABEGGschen Theorie stoßen sich hauptsächlich daran, daß ABEGG die Valenzen als Einzelindividuen ansieht, während sie dieselbe nur in ihrer Gesamtwirkung betrachtet wissen wollen. Die nennenswertesten unter ihnen sind A. WERNER[1]) und W. KOSSEL[2]). Eine Schwäche der ABEGGschen Auffassung ist es, darin muß man mit WERNER übereinstimmen, wohl wirklich, auch bei den „Nebenvalenzverbindungen" die Affinität als durch Einzelkräfte betätigt vorauszusetzen. Das gilt aber nicht für die Theorie der Hauptvalenzverbindungen, die, wie heute nicht mehr bestritten werden kann, unter dem Einfluß separabler Elektronen zustande kommen. Bei Anlagerungsverbindungen läßt sich der Unterschied zwischen Valenz und Kontravalenz nicht nachweisen, wahrscheinlich, wie wir heute anzunehmen haben, weil diese Verbindungen sich gar nicht unter dem Einfluß dieser Valenzen bilden. Das Aluminium mit seinen angeblich fünf Kontravalenzen gibt z. B. ein Doppelfluorid $[AlF_6]Na_3$ genau entsprechend dem Antimon, das mit seinen fünf elektrochemisch entgegengesetzten Valenzen die Verbindung $[SbF_6]Na_3$ liefert. Die Elemente der linken und rechten Seite des periodischen Systems, deren elektrochemische Wirkung doch entgegengesetzt sein sollte, zeigen in ihrer Valenzwirkung solchen Gegensatz sehr oft nicht, z. B. sollten in Aluminiumsalzen die Säurereste durch Normalvalenzen, in Chromisalzen durch Kontravalenzen gebunden sein, während die beiden Verbindungsklassen sich in ihren Eigenschaften doch durchaus entsprechen. Ferner reicht die Maximalzahl der nach ABEGG vorhandenen Kontravalenzen nicht aus, um Formeln, wie



$$[SiF_6]R_2 \qquad [SnCl_6]R_2 \qquad \left[Mo\begin{matrix}O_2\\F_4\end{matrix}\right]R_2 \qquad \left[\begin{matrix}O_2\\VF_3\\OH_2\end{matrix}\right]R_2$$

zu erklären, da doch Silicium und Zinn nur vier, Vanadin nur fünf, Molybdän sechs solcher Valenzen enthalten soll. Auch läßt die Summe der in den komplexen Verbindungen abgesättigten Valenzen die durch den Zahlenwert 8 ausgedrückte Grenze keineswegs erkennen.

Diese Einwände sind vielleicht insofern umsonst erhoben, als ABEGG die Wirkung der Valenz in diesem Sinne auf die bloßen additionellen Verbindungen jedenfalls kaum ausdehnen wollte (vgl. jedoch S. 226). Mit mehr Recht warnt aber WERNER vor einer Überschätzung des Einflusses der Elektroaffinität auf die Verbindungsfähigkeit der Elemente auch bei Hauptvalenzverbindungen aus dem Grunde, weil erfahrungsgemäß die Verbindungsfähigkeit der Elemente sich nach Gruppen des periodischen Systems ordnet, die durchaus nicht immer ähnliche Elektroaffinität besitzen. So umfaßt z. B. die Gruppe der Sulfidbildner die Elemente vom Mangan bis zum Arsen, die starken Nitridbildner gruppieren sich um das Magnesium, und sämtliche Elemente, die beständige Metallammoniake bilden, stellen eine zusammenhängende Gruppe dar, ebenso die Bildner der Sulfosalze. Die Valenz diesen Elementen gegenüber ist also nicht nur auf deren polare Natur zurückzuführen, der selektive Charakter der Affinität ist unverkennbar.

---

[1]) Z. Elektroch. 17, 606 (1911). — [2]) Ann. Phys. (4) 49, 280 (1916).

W. KOSSEL[1]), welcher es ebenfalls vorzieht, die Valenz nicht auf Einzelkräfte zurückzuführen, sondern sie, ähnlich wie WERNER, als vom elektrostatischen Gleichgewichtspunkt des Atoms aus wirkend denkt, hat schon deshalb Einwände gegen ABEGGS Theorie zu erheben, weil diese jeder Einzelvalenz einen Einzelpunkt zuordnen muß. Sehr begründet sind die Bedenken, die er gegen Annahme von drei negativen Valenzen und einer positiven Kontravalenz für Stickstoff im Ammoniumradikal erhebt. Es sollte nämlich nach ABEGG die positive Valenzbetätigung in der Reihe N→P→As wachsen, während doch die Stabilität der Ionen $NH_4 \rightarrow PH_4 \rightarrow AsH_4$ abnimmt. Es ist ferner nicht erklärlich, warum Wasserstoff gerade mit seiner negativen Valenz hier in Wirkung treten soll, während doch sonst negative Elemente sich an NH_3 nicht anlagern; Verbindungen, wie NH_3Cl, die sich mit Vorliebe bilden sollten, wenn die Anlagerung durch die positive Kontravalenz des Stickstoffs bewirkt würde, sind ein ganz unbekannter Typus. Es ist ferner auffallend, daß die durch Nebenvalenz angelagerten Teile sehr oft völlig gleich sind denen, die durch Hauptvalenz gekettet sind, während sie doch, wenn durch Kontravalenz gebunden, entgegengesetztes Vorzeichen tragen sollten.

VIERTES KAPITEL

Valenzzersplitterung

Es ist viel darüber diskutiert worden, ob die Valenzeinheiten einzeln existierenden Affinitätseinheiten entstammen, oder ob die Affinität des Atoms eine räumlich nicht differenzierte Kraftsumme ist, die nur infolge einer Aufteilung bei der Auswirkung Einzelteile erkennen laßt. Zugunsten der letzteren Auffassung haben sich vor allem A. WERNER sowie W. KOSSEL ausgesprochen. Erfolgt die Aufteilung der Affinität in je nach den Bedingungen verschiedenartige und der Menge nach verschiedene Untergruppen, so läßt sich denken, daß auch Reste von Affinität ungenutzt verbleiben können, oder daß ein Affinitätsquantum, das in einem bestimmten Falle gerade eine Valenz liefert, in einem anderen Falle für eine Valenz etwas zu groß oder etwas zu klein wird, oder sogar mehrere Valenzen verursachen kann. Die valenzbedingende Kraft braucht sich dann nicht vollständig den Liganden zu widmen, sie kann sich zersplittern. Wenn im folgenden von einer „Valenzzersplitterung" die Rede ist, so handelt es sich in erster Linie um eine Zersplitterung der valenzbedingenden Kraft, die aber auch eine Vervielfältigung der Valenzzahl, eventuell sogar auf eine gebrochene Zahl, zur Folge haben kann.

Die Theorie der Valenzzersplitterung hat die chemische Forschung auf vielen Gebieten befruchtet. Durch Annahme nicht vollwertiger Valenzen hat man zuerst die bekannten Erscheinungen gedeutet, die THIELE als durch „Partialvalenzen" hervorgerufen ansah. Es knüpft sich hieran eine Diskussion, ob solche Erscheinungen auf Affinitätsüberschüsse oder Defizite zurückzuführen sind. Zersplitterte Valenzen sollen ferner die Ursache desjenigen ungesättigten Charakters der Verbindungen sein, der die Bildung von Additionsverbindungen ermöglicht. Auch wird von

[1]) Ann. Phys. (4) 49, 280 (1916).

vielen Seiten die „Nebenvalenz" als aus einer Zersplitterung der „Hauptvalenz" hervorgegangen gedacht. Schließlich hat die Annahme, daß die Variabilität der Valenzkraft durch nur teilweise Ausnutzung von Kraftfeldern und Umgestaltung von deren Form veranlaßt ist, zu wichtigen theoretischen Erkenntnissen geführt.

§ 19. **Die Valenzkraft keine Einzelkraft.** Vertreter der Lehre von der konstanten Valenz wie auch diejenigen, welche den Wechsel der Valenz verteidigten, waren meistens der Ansicht, daß die Elementaratome eine konstante Maximalvalenz besitzen, die aus einer genau bestimmten Anzahl von Einzelvalenzen zusammengesetzt war. Die Betätigung diese Einzelvalenzen betrachteten sie als abhängig von den Versuchsbedingungen sowie von der Natur der sich verbindenden Elemente. Ihnen gegenüber treten gegen das Ende des 19. Jahrhunderts diejenigen Forscher, welche eine Differenzierung der die Valenz bedingenden Affinitätseinheiten im Atom in Frage stellen, demselben vielmehr einen einheitlichen Affinitätsinhalt geben, dessen Absättigung nicht in gegebenen Valenzquanten zu erfolgen braucht, sondern je nach Natur der Komponenten und nach den Versuchsbedingungen in gleitender Weise erfolgen kann. Auch hier müssen die Valenzzahlen mit der Natur der sich verbindenden Elemente wechseln. ALFRED WERNER[1]) bringt den Unterschied zwischen beiden Anschauungen dadurch zum Ausdruck, daß er die Affinitätswirkung bildlich mit einer magnetischen Anziehung vergleicht. Für die Anhänger der konstanten Valenzeinheiten besitzen die Elementaratome eine bestimmte Anzahl von Magnetpolen, die nicht alle abgesättigt zu sein brauchen. Für die Anhänger der einheitlichen Affinitätswirkung ist das Elementaratom ein Zentrum magnetischer Anziehung und die magnetische Kraft wird je nach der Natur, der Zahl und dem Charakter der sich verbindenden Elementaratome in nach Zahl und Größe verschiedene Teilbeträge, verschiedene Valenzen bedingend, aufgeteilt.

Daß ein Atom so viele getrennt funktionierende Valenzkräfte besitzt, als es einwertige Atome zu binden vermag, hatte bereits AD. CLAUS[2]) bezweifelt. Es erscheint ihm unwahrscheinlich, daß z. B. in dem Molekül N_2 die beiden Stickstoffatome durch je drei getrennte Anziehungseinheiten, die von verschiedenen Anziehungspunkten aus und in verschiedenen Richtungen wirken sollen, verbunden sind. Er stellt sich vielmehr vor, daß auch ein mehrwertiges Atom eine ursprünglich zusammengehörige Valenzkraft besitzt, welche sich erst in verschiedene Teile spaltet, wenn es mit anderen Atomen in Verbindung tritt, und zwar ist die Spaltung je nach Art und Zahl der Atome verschieden. So funktioniert die chemische Energie des Kohlenstoffs bei der Bildung von CO_2 oder CS_2 nicht in vier, sondern in zwei Teilen, und zwar in solchen, die untereinander gleich sind, während sie im COS von verschiedener Größe sind. Im CH_4 treten vier Valenzen des Kohlenstoffs auf, die durch gleich große Affinitätsanteile bedingt sind, im CH_3Cl aber sind die Affinitätsanteile ungleich. Die Größenbeziehungen der die Valenz bedingenden Affinitätsteile des Atoms sind also nicht von vornherein feststehend, sondern werden erst durch die Natur der gebundenen Atome bestimmt. Die Annahme des Wechsels der Größe der Funktionsteile je nach der Natur der Komponenten macht es verständlich, daß

[1]) Z. Elektroch. 17, 602 (1911). — [2]) Ber. 14, 432 (1881).

in komplizierter zusammengesetzten Molekülen die Gegenwart der einzelnen Elementarbestandteile auf die Funktionen aller anderen einen Einfluß ausübt.

Die Annahme, daß die Valenz durch eine Einzelkraft hervorgerufen sei, die an bestimmten Stellen der Atomoberfläche zur Wirkung kommt, daß mehrwertige Atome also verschiedene gesonderte, an bestimmte Teile des Atoms gebundene Affinitätsquellen besitzen, führt dazu, an einem mehrwertigen Atom bestimmte Stellen oder Teile zu unterscheiden, die unter sich als gleichwertig zu betrachten sind[1]), also von anderen Teilen verschieden sein müssen. Sie fragt nach der relativen Stellung dieser gleichwertigen und ungleichwertigen Teile des Atoms, nach der Wirkungsrichtung der Valenzeinheiten und ihrer Ablenkung und verlangt bestimmte Vorstellungen über die Gestalt der Atome[2]). Ihre Frucht war die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms von VAN'T HOFF, die Spannungstheorie BAEYERS[3]), die Entwicklungen von J. WISLICENUS[4]) über die geometrische Isomerie und manche andere für das Fortschreiten der organischen Chemie wertvolle Theorie. Sie setzte aber bestimmte Vorstellungen über die Gestalt der Atome voraus, die im vorigen Jahrhundert noch nicht begründet werden konnten, und gegen die sich z. B. LOSSEN[5]) gewendet hatte, der, ein Vorläufer der WERNERschen Anschauungen, die Valenz frei von Formhypothesen definiert hatte als die „Zahl, welche ausdrückt, wieviel Atome sich in der Bindungszone (des Atoms) befinden. Da die Zahl der mit dem nämlichen Atom verbundenen Atome in verschiedenen Molekülen wechselt, so ist auch der Wert des nämlichen mehrwertigen Atoms wechselnd." Ähnlich hatte sich A. CLAUS[6]) ausgesprochen: „Die Annahme von Valenzen, als in mehrwertigen Atomen präexistierender, ihrer Wirkungsgröße nach bestimmter Affinitätseinheiten ist eine ebenso unbegründete wie unnatürliche Hypothese." Diese Hypothese wird dann besonders von ALFRED WERNER dauernd bekämpft[7]). Besondere Schwierigkeiten in der Annahme der Affinität als gerichteter Einzelkraft sieht er in drei Erscheinungen, die ihn zur Aufstellung einer neuen Hypothese bewegen:

1. Übergänge der optisch aktiven Substanzen in ihre inaktiven Modifikationen.
2. Gegenseitige Übergänge der geometrisch isomeren Substanzen ineinander.
3. Verhalten und Konstitution der Körper mit sogenannten mehrfachen Bindungen, unter anderem des Benzols.

Der Anschauung über bestimmte Haftstellen für die Valenzen setzt WERNER eine andere entgegen, die die Lokalisation zwar entbehrlich macht, in Wahrheit jedoch wohl nur die Verhältnisse verschleiert, indem sie statt der Einzelpunkte für die Affinitätskräfte deren Resultante ins Auge faßt, die ja allerdings im Gröberen die Summe der Wirkungen widerspiegelt. „Wenn das Atom als bestimmter Raumteil einheitlicher Materie und der Einfachheit halber als kugelförmig betrachtet wird, so werde bezüglich der Affinität folgende einfache Annahme gemacht: „Die Affinität ist eine vom Zentrum des Atoms gleichmäßig nach allen Teilen seiner Kugeloberfläche wirkende, anziehende Kraft."

[1]) LOSSEN, Ann. 204, 327 (1880). — [2]) VAN'T HOFF, La chimie dans l'espace 1875. — [3]) Ber. 18, 2277 (1885). — [4]) Über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen. — [5]) Ann. 204, 265 (1880). — [6]) Ber. 14, 432 (1881). — [7]) Zuerst Vierteljahrsschrift der Züricher Naturforschenden Gesellschaft, 36 (1891).

Aus dieser Auffassung der Affinität folgt notwendig, daß gesonderte Valenzeinheiten nicht bestehen. Die Valenz bedeutet ein von Valenzeinheiten unabhängiges, empirisch gefundenes Zahlenverhältnis, in welchem die Atome sich miteinander verbinden. Sie ist nicht abhängig von einem Atom allein, sondern gleichzeitig von der Natur sämtlicher Elementaratome, die sich zum Molekül vereinigen. Zur Bindung jedes Atoms wird ein bestimmter Affinitätsbetrag des bindenden Atoms verwandt. Derselbe ist auf einen bestimmten, kreisförmigen Abschnitt der Kugeloberfläche des Atoms verteilt. Beim Kohlenstoffatom z. B. wird stabile Lagerung der vier mit ihm verbundenen Atome dann erreicht sein, wenn die Bindeflächen der vier Atome auf der Oberfläche des Kohlenstoffatoms so groß als möglich sind, jedoch ohne sich zu überdecken, was wieder Schwächung der Bindung bedingen würde. So wird z. B. im CH_4 jedes Wasserstoffatom die gleiche Bindefläche, also den gleichen Affinitätsbruchteil beanspruchen, und aus der Voraussetzung, daß diese Bindeflächen möglichst groß sind, folgt, daß ihre Mittelpunkte die Ecken eines Tetraeders bilden. Die Ursache der tetraederförmigen Lagerung ist also nicht nach VAN'T HOFF darin zu suchen, daß die Tetraederpunkte im Atom präexistieren, sondern darin, daß bei ihrer Besetzung der größte Austausch von Affinität zwischen dem Kohlenstoff- und den angelagerten Atomen stattfindet, also die Bindungsfestigkeit am größten ist.

Diese Anschauung erklärt auch manche Eigenschaften des Benzolringes in sehr plausibler Weise. Denkt man sich die sechs Kohlenstoffatome wie folgt zu einem Ring verbunden, so kommt jedes derselben in die Wirkungssphären sämtlicher anderen Atome und wird durch möglichst große, wenn auch gegenüber den einzelnen Atomen verschiedene Beträge von Affinität gebunden. Eine symbolische Vorstellung ist hier nützlich. Denkt man sich etwa Atom 1 leuchtend und die anderen Atome bestrahlend, so wird es den in Orthostellung befindlichen Atomen 6 und 2 die größte, und zwar gleiche Menge Licht zusenden. Auch das Para-Atom 4 wird viel Licht empfangen, das aber durch die größere Entfernung von Atom 1 bedeutend geschwächt ist. Dagegen werden die Meta-Atome 5 und 3 durch die Atome 6 und 2 großenteils in Schatten gehalten. Analog liegen die Verhältnisse, wenn man statt des Lichtfeldes ein Kraftfeld annimmt. Diese Benzolformel kommt der sog. zentrischen einigermaßen nahe, unterscheidet sich aber von ihr dadurch, daß die Valenz des Kohlenstoffs keine oder nur eine sekundäre Rolle spielt. Sie wird ermöglicht dadurch, daß das Atom als Kraftfeld betrachtet wird, dessen Wirkungen resultantenhaft als vom Mittelpunkt ausgehend angesehen werden können.

Im Grunde beruht also nach WERNER die Valenz auf einer Zersplitterung der Affinität, die dadurch geregelt ist, daß sie nach allen Seiten hin gleichmäßig erfolgt. Manche Diskussion hätte später vermieden werden können, wenn die Autoren sich darüber klar geworden wären, daß dasjenige, was sie als Valenzzersplitterung ansahen, vielmehr eine Zersplitterung der die Valenz bedingenden Kraft, der Affinität, war.

Die Definition der Valenz hat nun gegen früher eine Veränderung erfahren. Nimmt man an, daß die die Valenzen hervorrufenden Kräfte sich in einzelnen Richtungen betätigen, daß aber ihre Summe derjenigen der Gesamtaffinität des Atoms gleichkommt, so drückt die Wertigkeit aus, in wieviel verschiedenen Rich-

tungen sich die Gesamtaffinität des Atoms äußert und wieviel andere Valenzen von ihm bei Verbindungsbildung gebunden werden können[1]). Auf je eine Valenz kommt dann ein Affinitätsquantum, welches gleich dem Quotienten aus Gesamtaffinität des Atoms und Zahl seiner Valenzen ist.

Denkt man sich in Werners Sinne Affinitätsbeziehungen eines Kohlenstoffatoms im Benzolring zu allen anderen Kohlenstoffatomen desselben bestehend (von den Wasserstoffatomen wird abgesehen), so sollte man eigentlich den Kohlenstoff hier als fünfwertig ansetzen[2]). Dann wäre die Valenz gleich derjenigen Zahl von Atomen, auf die das Kohlenstoffatom überhaupt irgendeinen Einfluß ausübt. Danach wäre die Valenz eines Elementes überhaupt keine definierte Zahl, sondern nur abhängig von der Menge von Atomen, die in der Nähe des valenzbetätigenden Atoms weilen. Die Affinität, welche diese Valenzen bedingt, bleibt immerhin die gleiche und unabhängig von der Zahl der angezogenen Atome. Will man sich, wie K. Gebhardt[3]), dadurch helfen, daß man einen prinzipiellen Unterschied zwischen den verschiedenen Valenzarten überhaupt nicht anerkennt („Haupt- und Nebenvalenzen unterscheiden sich nur durch ihren Energiegehalt. Ein bestimmtes Unterscheidungsmerkmal für Partial- und Nichtpartialvalenzen gibt es nicht“), so könnte man für den Fall der Nebenvalenzen oder Fernvalenzen sagen, daß ihre maximale Summe durch eine Affinität hervorgerufen wird, die, in Form von Hauptvalenz betätigt, deren bekannten Wert verursacht. Dieser Wert ist der maximale, der sich bei einer Bindung betätigen kann. In diesem Sinne gibt es eine obere Grenze für die durch Partialvalenz bindbaren Atome oder Reste überhaupt nicht, nur ist die Bindungsintensität um so geringer, je mehr Komponenten von ihr betroffen werden. Es dürfte aber heute ausgemacht sein, daß der Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenz doch größer ist, als man eine Zeitlang anzunehmen geneigt war. Die Ursachen, welche das Auftreten der einen und der andern hervorrufen, sind eben verschiedene. Deshalb darf man nicht von Ersatz des einen Teiles der Hauptvalenz durch Nebenvalenz sprechen, sondern man muß beide Valenzarten sorgfältig gesondert halten. Es bleibt dann die alte Definition der Hauptvalenz ganz zu Recht bestehen und sie ist mit kleiner Änderung auch für die Nebenvalenz anwendbar; auch diese ist eine Zahl, aber eine, die im allgemeinen in weiteren Grenzen schwankt, als die Hauptvalenz und deren Maximalwert nicht nur durch das

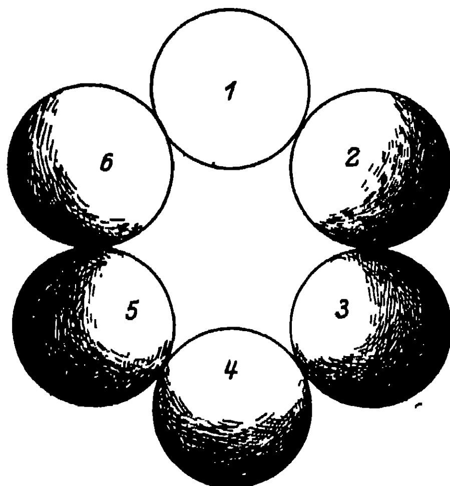


Fig. 10. Fünf Atome des Benzolrings werden vom sechsten beleuchtet

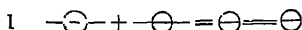
[1]) J. Obermiller, J. pr. Ch. (2) 75, 1 (1907). — [2]) v. Liebig, J. pr. Ch. (2), 86, 175 (1912). [3]) J. pr. Ch. (2) 86, 540 (1912).

sie ausübende Atom bedingt wird, sondern auch durch das Milieu, in dem sich dies Atom befindet.

§ 20. **Die Valenzreste.** Die Durchschnittsaffinität braucht bei der Betätigung der Valenz nicht restlos verbraucht zu werden. Es können Affinitätsüberschüsse bleiben, welche Partialvalenzen, Nebenvalenzen, indirekte Bindungen usw. bedingen[1]).

Die Annahme einer solchen „Restenenergie" finden wir deutlich bereits bei G. H. Hagemann[2]) ausgesprochen, der sie aus thermo- und volumchemischen Erscheinungen ableitet. Sie findet sich dann verwendet bei B Lachowicz[3]), welcher solche Energie bei Salzen annimmt, die noch organische Basen addieren können und sie speziell dem in den Salzen enthaltenen Säurerest zuspricht, der durch die Salzbildung noch nicht ganz abgesättigt sei.

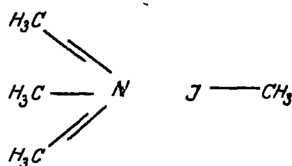
In welcher Weise man sich diese Restenergie als Bruchteil der Helmholtzschen Ladungseinheit denken soll, darüber gibt H. E. Armstrong[4]) ein recht primitives körperliches Bild. Er nimmt die die Valenz bedingende Ladung nicht punktförmig an, sondern sieht sie auf einer Achse verteilt, welche das Atom durchschneidet und auf der sich das Atom verschieben kann, derart, daß es entweder bis an ihr Ende dringt, oder auch nur bis an einen Punkt, der nicht auf ihrer Mitte liegt. In gewissen Fällen können zwei solche Atome sich so vereinigen, daß sie beide ans Ende der Achse gelangen (1.).

1 

Die so entstandene Verbindung zeigt keine „Residualaffinität", keine Fähigkeit zur Betätigung von Valenzteilen In anderen Fällen kann eines oder beide Atome bei der Vereinigung nicht bis ans Ende der Achse gedrungen sein (2).

2 

In diesem Falle zeigt das in dem Schema weiter rechts befindliche Atom noch Fähigkeit zur Betätigung von Partialvalenz. Nach dieser Auffassung ist z.B. Tetramethyl-Ammoniumjodid, das als Anlagerungsverbindung von Jodmethyl an Trimethylamin aufzufassen ist, derart zu schreiben, daß sich Jod und Stickstoff durch Teilvalenzen verbinden:

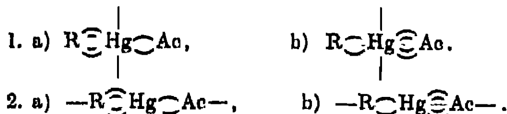


Die Valenzhaftlinien durchdringen das N- und das J-Atom, aber nicht die C-Atome.

Ähnliche primitive Vorstellungen finden wir noch in neuerer Zeit. Wenn die Affinitätsbeträge, mit denen sich die beiden Komponenten miteinander vereinigen, nicht in voller Quantität in ihnen vorgebildet sind, so soll nach Obermiller ein Überfließen von Bindungskraft von einem Atom, das viel davon enthält, auf ein zweites, das daran ärmer ist, möglich sein. Rührt eine Valenz daher von einer geringeren Affinität her, so kann sie infolge eines Ergänzungsbedürfnisses bei Verbindungsbildung vom Gegenatom einen Zuschuß entnehmen, der um so größer ist, je größer die Affinitätsdifferenz war.

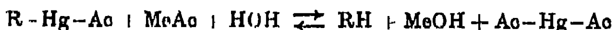
[1]) Obermiller, J. pr. Ch. (2) 75, 1 (1907). — [2]) Aus dem Dänischen übersetzt von P. Knudsen. Berlin 1887, 1888. — [3]) Monatsh. 10, 903 (1889). — [4]) Phil. Mag (5) 25, 21 (1888).

Brieger und Schulemann[1]) glauben sogar die Dynamik der Valenzverteilung auf Grund der Reaktivität der Verbindungen aufklären zu können. Metallorganische Quecksilberverbindungen von der Formel Ar–Hg–Ac, worin Ar ein aromatisches Radikal, Ac einen Säurerest bedeutet, zeigen nämlich ein verschiedenartiges Reaktionsvermögen des Quecksilbers gegen Fällungsreagenzien, wie Schwefelammonium, auch wenn Ar unverändert bleibt und nur Ac wechselt, was den Einfluß von Ac auf die Bindungsfestigkeit zwischen Hg und R beweist. Sie nehmen nun an, daß die Valenz durch einen „Kraftstrahl" verursacht sei, dessen Intensität bei der chemischen Bindung nicht voll zur Ausnutzung komme. Denn würde er gänzlich beansprucht, so könnte die fertige Verbindung nicht ohne neue Energiezufuhr neue Reaktionen eingehen. Die in jeder Verbindung verbleibenden „freien Affinitätsreste" wechseln nun ihrer Größe nach je nach der Natur der Komponenten der Verbindung. In einem System AB kann, je nach der Art von A und B, A größere, gleiche oder kleinere Affinität als B besitzen, und je größer die Differenz ist, um so mehr wird das überlegene Atom seine Bindungsfähigkeit betätigen. So kann auch in dem System R–Hg–Ac die Affinität von R + Ac kleiner, größer oder gleich derjenigen des Hg sein, es kann ferner die Affinität von R größer, kleiner oder gleich derjenigen von Ac sein. Gibt man die Intensität der Affinität durch Linien wieder, so ergeben sich, wenn man den unwahrscheinlichen Fall der Affinitätsgleichheit ausschließt, folgende Situationen:



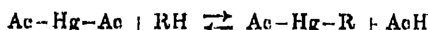
In den Fällen 1. hat das Quecksilber freie Affinitätsreste, in den Fällen 2. sitzt der Affinitätsüberschuß an den Seitenradikalen.

Die Fälle 1. dürften ausscheiden, da sie stets Fällung des Quecksilbers durch Schwefelammonium verlangen müßten. Bleibt die Wahl zwischen 2a) und 2b). Die Entscheidung zwischen diesen läßt sich auf folgender Grundlage treffen: Im Falle b), wo die größere Affinitätsmenge zwischen Hg und Ac sich betätigt, besteht die Möglichkeit der Influenz weiterer Salzmoleküle, die zum Abreißen des aromatischen Restes im Sinne des Gleichgewichts



$$\text{R–Hg–Ac} + \text{MeAc} + \text{HOH} \rightleftarrows \text{RH} + \text{MeOH} + \text{Ac–Hg–Ac}$$

führt. Es bildet sich hier also Base, und zwar um so mehr, je mehr die Affinität von Hg–Ac diejenige von R–Hg überwiegt. Andererseits wird im Sinne von



$$\text{Ac–Hg–Ac} + \text{RH} \rightleftarrows \text{Ac–Hg–R} + \text{AcH}$$

um so leichter Säure entstehen, je größer die Affinität von R zu Hg und je geringer diejenige von Ac zu Hg ist. Verwendet man nun als MeAc Alkalisalze, so läßt sich aus der relativen Menge der freiwerdenden Base bzw. Säure die Lage des Gleichgewichts, also die relative Festigkeit der beiden Bindungen ersehen. Ähnlich kann man natürlich die aromatischen Reste R variieren. Es zeigt sich dabei z. B., daß die Stärke der Bindung Hg–Ac abnimmt in der Reihe J > Br > SCN > Cl, das ist die Reihenfolge, in der auch die Komplexe $Me_2(HgAc_4)$ instabiler werden. In der Tat steigt ganz allgemein die Fähigkeit von Neutralsalzen, organische Quecksilberverbindungen zu zerlegen, mit ihrer Fähigkeit, selbst mit Quecksilber Komplexsalze zu bilden.

§ 21. **Sind Nebenvalenzen zersplitterte Hauptvalenzen?** Bereits van Kerkhoff[2]) hatte Affinitätsrückstände, die bei der Valenzbetätigung noch nicht ganz abgesättigt sind, für die Bildung additioneller Verbindungen verantwortlich gemacht, und auch Michaelis hatte zum mindesten für die Kraft, welche die gewöhnlichen

[1]) J. pr. Ch. (2) 89, 97 (1914). — [2]) Arch. Néerland. 1, 68 (1867).

und die Additionsverbindungen hervorruft, die gleiche Natur angenommen[1]). Einen Unterschied sah er in der Stelle des Atoms, an der sich die Bindung vollzieht: die gewohnlichen Verbindungen haften an den Atompolen zusammen, die Molekularverbindungen an anderen Stellen des Kraftfeldes (vgl. S. 50)

Wenn nun die Affinitat der Atome eine begrenzte ist, wenn es ferner dieselbe Kraft ist, unter der die Atom- und die Molekülverbindungen entstehen, so liegt die Frage nahe, ob die doch vielfach als weniger fest angesehenen Molekülverbindungen nicht Bruchteilen einer Affinitätseinheit, die an sich einer (Haupt)valenzeinheit entspricht, ihr Dasein verdanken, die zur Betätigung einer ganzen Wertigkeit nicht ausreicht. Diese Frage ist oft aufgeworfen worden, sie drängt sich ja fast von selbst auf. Etwas naher geht F D. BROWN[2]) auf dieselbe ein. Ohne sie erledigen zu können kommt er zu der heute unhaltbaren Ansicht, daß durch die chemische Bindung der Atome durch (Haupt)valenzen ihr Anziehungsvermogen auf die umgebenden Korper nicht geändert wird.

Ein Beweis dafür, daß eine großere Anzahl von Nebenvalenzen einer Hauptvalenz gleich wiegt, daß sie also „zersplitterte Hauptvalenzen" sind, hätte dadurch erbracht werden konnen, daß durch Anhäufung einer großen Anzahl von Nebenvalenzen die Betätigungsmöglichkeit für eine oder mehrere Hauptvalenzen ausgeschaltet wurde. ROSENHEIM und DEHN[3]) glaubten in der Tat diesen Nachweis erbracht zu haben. Denn als sie komplexe Cyanide des vierwertigen Wolframs, z. B. $K_4[W(CN)_8)]$, mit Permanganat durchgreifend oxydierten, verbrauchten sie nur so viel des Oxydationsmittels, wie zur Aufoxydation in die funfwertige Stufe erforderlich war. Da nun Permanganat in allen sonst beobachteten Fällen niedere Wolframverbindungen stets glatt zur sechswertigen Stufe umwandelte, so nahmen sie an, daß die acht Cyanreste eine Hauptvalenz beansprucht hatten, so daß die Verbindung $[K_4W(CN)_8)]$ als solche des fünfwertigen Wolframs aufgefaßt werden musse Ähnliche Beobachtungen hatte ROSENHEIM übrigens schon vorher bei den analogen Molybdanverbindungen[4]) gemacht. OLSSON[5]) konnte aber nachweisen, daß in diesem Falle die Oxydation wirklich nicht zum sechswertigen, sondern ausnahmsweise nur zum fünfwertigen Metall fuhrte, so daß nicht von einem Ersatz einer Hauptvalenz durch viele Nebenvalenzen gesprochen werden kann, sondern nur von einer Verhinderung der Betatigung der letzten Hauptvalenz, wohl auf sterischer Grundlage.

Auch A WERNER[6]) war der Meinung gewesen, daß, da Haupt- und Nebenvalenzen die gleiche Quelle der Entstehung besitzen, die in der im Mittelpunkt des Atoms lokalisierten Anziehungskraft gegeben ist, durch Schwachung der Hauptvalenz die Moglichkeit zum Auftreten von Nebenvalenzen entsteht. Wenn in einer Verbindung M·X das Atom M durch Verkettung mit anderen Atomen in seiner Affinitat gegen X geschwächt wird, so sollte dann nach WERNER X besondere Befahigung besitzen, Nebenvalenzverbindungen zu bilden Eine Bestatigung dieser Anschauung sah er darin, daß hochgesättigte Halogenverbindungen, wie SCl_4, $SeCl_4$, PCl_5, PBr_5 u. a m , in denen also die Affinitat des S, Se oder P durch viele

[1]) Ber 5, 48 (1872) – [2]) Phil Mag (5) 12, 253 (1881). – [3]) Ber 47, 392 (1914) – [4]) Z anorg Ch. 49, 148 (1906), 54, 97 (1907), 65, 166 (1909). – [5]) Ber 47, 917 (1914) – [6]) Ber 39, 1278 (1906)

Halogenatome in Anspruch genommen wird, stark zur Bildung von Additionsverbindungen neigen, weil darin mindestens eines der Halogenatome nicht mehr seine gesamte Affinität dem Zentralatom zuwenden kann. Aus dem gleichen Grunde soll auch das Triphenylmethylchlorid seine ausgesprochene Fähigkeit zur Addition von z. B. Halogeniden des Quecksilbers, Aluminiums, Zinns oder Eisens besitzen. Denn die drei Phenylgruppen verlangen so große Affinitätsbeträge des Methankohlenstoffatoms, daß dies das Halogenatom nicht mehr mit voller Kraft binden kann, das also noch einen Teilbetrag von Affinität zur Betätigung von Nebenvalenz behält. Ähnliches gilt für die Hydroxylgruppe des Triphenylmethylcarbinols, deren Beweglichkeit, wie WERNER nachwies, nicht etwa durch den negativen Charakter der Phenylgruppen verursacht ist. Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit seiner Auffassung sieht WERNER darin, daß auch das Triphenylmethan Additionsverbindungen zu bilden vermag, und er schließt, daß „die durch einfache Valenzstriche ausgedrückten Atombindungen je nach den Verbindungen verschiedene Affinitätswerte haben können", daß also die Größe der Nebenvalenz durch verschiedene Beanspruchung der Hauptvalenz verändert werden kann.

Dieser Schluß wäre bündig, wenn man wirklich in den Nebenvalenzen Teile von Hauptvalenzen sehen dürfte, was, wie an vielen späteren Stellen dieses Buches ausgeführt ist, nicht zutrifft. Wir kennen ja sogar viele Fälle, und WERNER hat selbst auf solche hingewiesen, wo durch Vermehrung der Hauptvalenz auch beim gleichen Atom noch eine Vermehrung der Nebenvalenz hervorgerufen wird. So steigt die Additionsfähigkeit für Ammoniak bei Salzen gleichen Metalls mit Zunahme seiner Hauptvalenz. Daß in den von WERNER studierten Fällen scheinbar neue Nebenvalenzen auftreten, ist vielmehr durch räumliche Eigenschaften des Moleküls bedingt.

Zu der oft geäußerten, falschen Annahme, daß die Nebenvalenzen zersplitterte Hauptvalenzen darstellen, hat nicht zum mindesten die weit verbreitete, aber durchaus unrichtige Ansicht beigetragen, daß die Molekülvalenz (Nebenvalenz) unter geringerer Affinitätswirkung zustande kommt als die Atomvalenz (Hauptvalenz). Daß dies nicht der Fall ist, zeigen zahlreiche Beispiele. So erfordert die Spaltung von $[Cu(H_2O)]^{\cdot\cdot}$ in $Cu^{\cdot\cdot}$ und H_2O einen viel höheren Energieaufwand als die von CuJ_2 in CuJ und J, ferner zerfällt Ag_2O in Ag und O viel leichter, als die Nebenvalenzverbindung $[Ag(NH_3)]^{\cdot}$ in $Ag^{\cdot}$ und NH_3. Ebenso ist die Meinung falsch, daß die Nebenvalenzen Valenzreste sind, die übrigbleiben, wenn die Energie zur Betätigung einer weiteren Hauptvalenz nicht mehr ganz ausreicht. Auch dies läßt sich leicht dadurch erweisen, daß gerade die höheren Hauptvalenzstufen die größte Neigung zur Betätigung von Nebenvalenzen zeigen, und daß die Intensität der Nebenvalenzbindung die größte ist, wenn gleichzeitig auch die Hauptvalenz den höchsten Wert besitzt, worauf noch zurückzukommen sein wird.

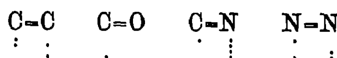
Aus der falschen Einstellung heraus, daß ein Ersatz von Hauptvalenzen durch Nebenvalenzen stattfinden kann, und daß eine geringere Beanspruchung der Affinität, welche das Auftreten der Hauptvalenz verursacht, den Platz für das Auftreten von Nebenvalenz freimacht, sieht WERNER bezüglich des Affinitätswertes zwischen beiden Valenzarten nur einen graduellen Unterschied[1]) und glaubt hierin

[1]) Neuere Anschauungen. 3 Aufl., 1913, S. 69.

den Grund zu erkennen, daß zwischen beiden Valenzarten die verschiedensten Übergangsstufen auftreten und daß man eine scharfe Grenze zwischen beiden nicht aufstellen kann. Diesen Anschauungen schließt sich auch H KAUFFMANN[1]) an, der auf Grund der Tatsache, daß im $[PtCl_6]K_2$ die sechs Chloratome gegenuber dem Platin doch wohl alle die gleiche Funktion besitzen, sogar behauptet Zwischen Neben- und Hauptvalenz besteht uberhaupt kein Unterschied. Er kommt hierzu von seinem Standpunkt der Teilbarkeit der Valenz (vgl. S. 77), indem er offenbar in den Nebenvalenzen nur geteilte Hauptvalenzen sieht. Beide Valenzarten sind nach seiner Meinung eigentlich nur eine einzige Art, die sich je nach den Bedingungen unter zweierlei Gesichtern darbietet.

Es läßt sich einzig mit Recht sagen, daß Molekülvalenz natürlich nur dann auftreten kann, wenn noch Energie zur Verfügung steht. Insofern die Energie ja auch zur Bildung der Hauptvalenzverbindungen notwendig ist, sind die Ursachen beider Verbindungsarten die gleichen. Wenn man also nicht von Restvalenz, sondern von Restaffinität spricht, wie KREMANN dies tut, so laßt sich nichts dagegen einwenden, wenn die Molekulvalenz auch als Begleiterin der Atomvalenz betrachtet wird.

§ 22. **THIELES Partialvalenzen.** Affinitätssplitter hat auch J. THIELE für das Auftreten der „Partialvalenzen" verantwortlich gemacht. Bereits ARMSTRONG[2]) hatte die Ansicht ausgesprochen, daß bei chemischen Bindungen immer etwas Anziehungskraft unverbraucht bleibe, und NEF[3]) hatte etwas Ähnliches über die doppelte Bindung geäußert. Daß aber Bindungen auftreten können, welche nicht durch die gesamte Affinitätskraft der Atome bedingt sind, hat J. THIELE[4]) in ausführlicher Weise dargelegt. Er nimmt an, daß bei Korpern, welchen eine Doppelbindung zugeschrieben wird, die Affinitätskraft der durch diese Doppelbindung vereinigten Atome nicht völlig verbraucht ist und daß an jedem der Atome noch ein Affinitätsrest vorhanden ist, im Sinne der Zeichen:



Diese Affinitätsreste nennt er „Partialvalenzen", indem auch er der alten Verwechselung zwischen Affinitat und Valenz anheimfällt. In Wahrheit sind sie nicht Partialvalenzen, sondern Affinitatsreste und bedingen Valenzen an Stellen, an denen deren Auftreten ohne die Annahme solcher Reste nicht erklärlich wäre. Da die von THIELE betrachteten Affinitätsreste aber eine Sonderklasse bilden, fur die sich der Ausdruck Partialvalenzen leider vollkommen eingeburgert hat, so sei es verziehen, wenn seine Ausdrucksweise hier beibehalten wird, im Hinblick darauf, daß Nomenklaturanderungen, mögen sie noch so logisch sein, oft mehr Schaden als Nutzen stiften.

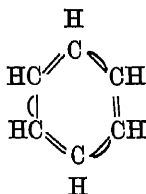
Zur Annahme der Partialvalenzen führt ihn die Betrachtung der Stelle, an welcher sich in mehrfach ungesättigten organischen Molekülen Addition zum einfach ungesättigten vollzieht. Das früher als C=C—C=C formulierte System benachbarter Doppelbildungen addiert Wasserstoff oder Brom an den endständigen

[1]) Valenzlehre, S. 388. — [2]) Phil Mag. (5) 25, 21 (1888). — [3]) Ann. 298, 202 (1897). — [4]) Ann 306, 87 (1899).

Kohlenstoffatomen, z. B. zu CH—C=C—CH. Es sind also die beiden doppelten Bindungen verschwunden, jedoch ist zwischen den mittelständigen Kohlenstoffatomen eine neue aufgetreten. THIELE nimmt nun an, daß das ursprüngliche System vier Partialvalenzen im Sinne von I enthält, von denen sich jedoch die mittleren beiden im Sinne von II. unter Neutralisation innerer Ladungen ausgleichen:



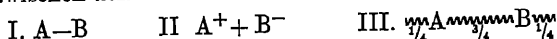
Solche benachbarten Doppelbindungen mit ausgeglichenen inneren Partialvalenzen bezeichnet er als „konjugiert". Ein solches System kann nur an den Enden addieren. Wenn aber dort Addition eingetreten ist, so werden an den mittleren Kohlenstoffatomen Affinitätsbeträge frei, wodurch die anfänglich inaktive Doppelbindung Partialvalenzen erhält und in eine gewöhnliche aktive übergeht. Diese Anschauung läßt sich auch auf andere Systeme, wie C=C—C=O oder O=C—C=O übertragen und steht mit dem Verlauf einer außerordentlich großen Anzahl von Reaktionen sowie mit dem chemischen Verhalten zahlreicher organischer Substanzen in bester Übereinstimmung, unter anderem auch mit dem Verhalten des Benzols, das im Sinne von



drei konjugierte Doppelbindungen enthält.

Diese Theorie ist zwar nicht in genügender Weise von THIELE begründet worden und, soweit Begründung vorliegt, ist diese gewiß anfechtbar. Erfolgreich war dies erst möglich auf Grund der Lehre von der induzierten Polarität (S. 162) und ihrer Herleitung aus der Elektronentheorie (vgl. S. 175), wie dort ausführlich zu erörtern ist. Jedoch erwies sich THIELEs Theorie für die organische Chemie als ungemein fruchtbare Arbeitshypothese. Für unsere Betrachtungen ist sie als eine der beispielreichsten Darlegungen darüber von Interesse, daß einer Valenzeinheit nicht ein bestimmter Affinitätsbetrag entsprechen muß. Wenn man auch nicht, wie dies vielfach geschah, von der Teilbarkeit der Valenz sprechen kann, so doch von der Teilbarkeit der Affinität und ihre Richtbarkeit auf verschiedene Zahlen von Atomen.

Nach der Ansicht THIELEs und zahlreicher anderer Chemiker sind die „Partialvalenzen" als ein „Plus" zu den übrigen Valenzen hinzuzurechnen, d. h. anzunehmen, daß durch das Auftreten der Partialvalenzen die übrigen in ihrer Quantität nicht geschwächt werden. Im Gegensatz dazu vertritt K. GEBHARDT[1]) die Ansicht, daß der Partialvalenzbetrag von dem ursprünglichen Valenzbetrag in Abzug zu bringen sei. Zwischen den Grenzzuständen I. und II.,

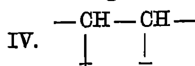


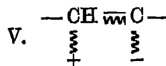
in denen eine Verbindung AB entweder durch die volle Valenz gebunden ist (I.), oder vollkommen dissoziiert ist (II.), besteht ein Mittelzustand (III.), in dem

[1]) J. pr. Ch. (2) 84, 561 (1911), vgl. auch Z. Ch. Ind. Koll. 9, 263 (1911).

ein Teil der Valenz, z. B. ein Viertel derjenigen jedes Atoms, als Partialvalenz auftritt, während der Rest, hier also $^3/_4$, seine ursprüngliche Rolle weiterspielt. Die Partialvalenz entsteht hier also auf Kosten der bereits vorhandenen Valenz

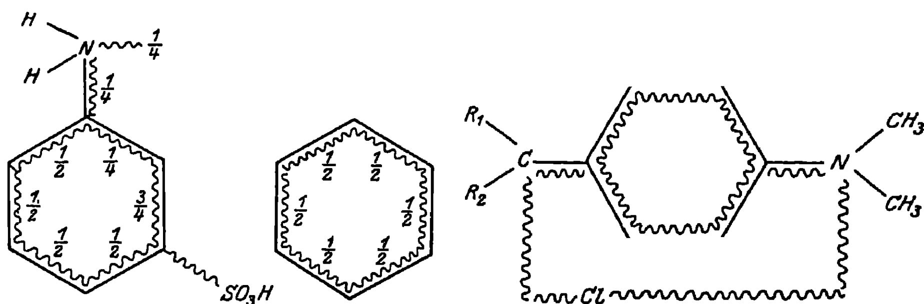
Zweifellos zieht auch GEBHARDT die Grenze zwischen Valenz und Affinität nicht mit genügender Schärfe. Was er von der Valenz behauptet, bezieht sich wohl mehr auf die „Valenzstärke", die Affinität Aber die durch verschiedene Arten der Affinität erzeugte verschiedenartige Valenz läßt sich wohl, gewissermaßen im Auswirkungsbild der Affinität, von seinem Gesichtspunkt aus betrachten. Besonders für die Auffassung organischer Verbindungen mit Doppelbindung haben GEBHARDTs Ausführungen Interesse. Die völlige Aufrichtung doppelter Bindungen im Sinne von IV. betrachtet er als einen Spezialfall der Valenzbetätigung II., der nur eintreten kann, wenn die entstehenden Elektrizitätspole durch Berührung mit einem addierbaren Körper einen Ausgleich erfahren können.





Ist dies nicht der Fall, so kann immerhin bei doppelter Bindung Partialvalenz im Sinne von V. vorliegen, wobei positive und negative Elektrizität an bestimmten Punkten des Moleküls lokalisiert ist. Die Folge davon ist, daß bei Anlagerung an Doppelbindungen die Einzelteile der Addenden nicht beliebig an die eine oder an die andere Stelle treten können, sondern durch den elektrischen Charakter gerichtet werden.

Außer diesen Partialvalenzen, die zwischen zwei Atomen entstehen, nimmt GEBHARDT übrigens noch „interatomare" Valenzen an, d. h. solche, die zur Erhöhung der Wertigkeit eines Atoms beitragen. Diesen Übergang denkt er sich nicht immer sprungweise verlaufend, sondern in allen Zwischenstadien auswirkbar Die Bedeutung der folgenden Formeln ist hiernach wohl klar:



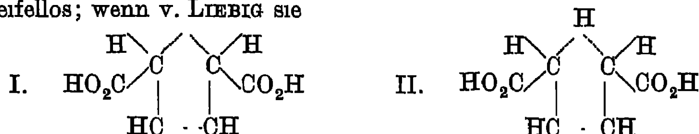
Valenzverteilung nach GEBHARDT

Auf Folgerungen, die GEBHARDT aus seiner Anschauung auf die Farbeigenschaften der Verbindungen[1]) sowie auf die Natur der Solvate und die Beziehung zwischen Adsorption und Dissoziation zieht, kann hier nur hingedeutet werden.

Gegen die Annahme der Teilbarkeit der Valenz, wie sie z. B. GEBHARDT ausspricht und wie sie sich auch bei STARK (S 85) und anderen findet, erhebt v. LIEBIG[2]) den Einwand, daß, wenn ein Atom, das durch ein zweites nicht gebunden werden kann, weil dessen noch vorhandene freie Valenz zur Kettung nicht ausreicht, dennoch gebunden werden sollte, wenn es gleichzeitig in den Bereich mehrerer solcher Atome mit überschüssiger nicht ganz ausgenutzter Valenz gerät. Wenn z. B. die

[1]) J pr. Ch., l. c. — [2]) J. pr. Ch (2) 87, 393 (1913).

freie Valenz der die Karboxylgruppe tragenden C-Atome in I. auch nicht ausreicht, um noch ein Wasserstoffatom zu ketten, so sollte die der beiden analogen C-Atome hierzu doch vielleicht genügen und es müßten dann Verbindungen mit unpaarer Wertigkeitssumme entstehen, wie z B. II. Derartige Verbindungen existieren aber doch zweifellos; wenn v. LIEBIG sie



vermißt, so übersieht er zahlreiche sog Anlagerungsverbindungen, denen man recht wohl unpaare Wertigkeit zuerteilen konnte, wenn man den Zahlenmaßstab der Wertigkeit im Sinne von Hauptwertigkeit in ihnen annehmen wollte. Vgl übrigens die Antwort von K GEBHARDT[1]).

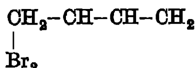
Eine originelle, wenn auch nicht unanfechtbare Erklärung für die Erscheinungen, welche THIELE als durch Partialvalenzen, also überschussige Valenzen, verursacht ansieht, gibt A. E. TSCHITSCHIBABIN[2]), der ebenso wie GEBHARDT die als Partialvalenzen sich äußernden Affinitätskräfte nicht als ein Plus zu denen der Hauptvalenzen ansieht, sondern als veranlaßt durch geringere Wertigkeit des Atoms bei gleichbleibender Gesamtaffinität. „Doppelbindung" zwischen zwei ungesättigten Kohlenstoffatomen leugnet er, indem er den „doppelt" gebundenen eine geringere Wertigkeit als den einfach gebundenen, nämlich die Dreiwertigkeit (genauer: Dreibindigkeit) zuspricht, und denen mit „dreifacher" Bindung nur die Zweiwertigkeit (Zweibindigkeit). In diesem Sinne ist Butadiën nicht als I., sondern als II zu schreiben. Die C-Atome



enthalten in II. nicht etwa freibleibende Valenzen, im Sinne der Äthylenformel $\underset{|}{CH_2}-\underset{|}{CH_2}$ von HINRICHSEN, sondern sie sind wahrhaft dreibindig, und die Bindungen zwischen den vier Kohlenstoffatomen sind prinzipiell voneinander nicht verschieden Wohl aber bleibt ein gradueller Unterschied, denn ist ein solches dreibindiges C-Atom mit einem anderen dreibindigen verbunden, so soll nach TSCHITSCHIBABIN seine Affinität stärker beansprucht, d. h. abgesättigt werden, als wenn es mit einem vierbindigen in Verbindung steht. Dann aber muß ein dreibindiges C-Atom, das mit zwei anderen dreibindigen vereinigt ist (Atom 2 in obiger Formel II) noch gesättigter sein als ein dreibindiges, das mit einem anderen dreibindigen C-Atom kopuliert ist (Atom 1 in obiger Formel II.). Daher lagert Butadiën in Stellung 1.4 leichter an als in Stellung 2.3, ohne daß man in ihm „konjugierte Doppelbindungen" annehmen muß. Doppelbindungen gibt es nach TSCHITSCHIBABIN überhaupt nicht; wo man sie bisher annahm, hatten die Elemente eine geringere als die maximale Valenz Bei den bekannten Nachteilen der Hypothese von den doppelten Bindungen hat eine Theorie, mit Hilfe deren man auf sie verzichten kann, unleugbar etwas Bestrickendes, und sie erweist sich als eine gar nicht uble Umschreibung des Bildes, das wir uns jetzt mit Hilfe der Elektronentheorie von der „doppelten Bindung" machen (vgl. Kap VI—VIII)

[1]) J pr. Ch. (2) 88, 94 (1913) — [2]) J. pr. Ch (2) 86, 381 (1912).

Die Tatsache, daß die Auflösung konjugierter Doppelbindungen nicht immer in 1,4-Stellung, sondern zuweilen auch in 1,2-Stellung erfolgen kann, erklart sich nach TSCHITSCHIBABIN folgendermaßen: Man hat anzunehmen, daß die Anlagerung eines Molekuls zunächst an einer Stelle der ungesättigten Kohlenstoffverbindung sich vollzieht, z. B. die des Broms an Butadiën in folgender Weise:



Dann wird das C-Atom 2 nunmehr ungesättigter werden, als es vorher war, denn es war ja durch das ebenfalls vorher ungesättigte Atom 1 besonders stark abgesättigt worden. Wegen der raumlichen Nähe des Brommoleküls kann es dann leichter als Atom 3 ein Bromatom übernehmen. Dagegen wird naszierender, also atomar auftretender Wasserstoff stets in 1 4-Stellung angelagert. Aus TSCHITSCHIBABINS Anschauungen ergibt sich auch der größere Sättigungsgrad ringförmiger Verbindungen (C_6H_6) gegenuber offenen Ketten mit gleicher Zahl von „Doppelbindungen", da die gegenseitig absättigend wirkende Beeinflussung der dreibindigen Atome hier größer ist. Auf seine zahlreichen, recht gewagten Schlusse bezuglich des Reaktionsmechanismus organischer Substanzen kann hier nur verwiesen werden.

§ 23. Valenzzersplitterung als Auswirkung eines Kraftfeldes. Wurde bisher die Tatsache der Valenzzersplitterung aus den Erscheinungen hergeleitet, ohne daß, wie bei ARMSTRONG (S. 68), WERNER (S. 65) u. a. mehr als primitive Ansichten über die Ursache dieser Erscheinung ausgeprochen wurden, so tritt nunmehr die Frage, warum Zersplitterung der valenzbedingenden Kräfte stattfindet, in den Vordergrund. HUGO KAUFFMANN hat eine Lehre von der „Teilbarkeit der Valenz" entwickelt[1]), die wohl nur deshalb nicht die verdiente große Anerkennung gefunden hat, weil einerseits die wesentlichen Gedanken in einer Fulle weniger wichtiger, zum Teil auch recht angreifbarer Ausfuhrungen eingebettet liegen, andererseits auch hier die alte Verwechselung von Valenz und Affinitat ihre verwirrende Rolle spielt. Es ist geradezu merkwürdig, wie KAUFFMANN, der den Unterschied zwischen Valenz und Affinitat sehr wohl kennt, der selbst vor ihrer Verwechselung warnt[2]) und die Valenz als einen Zahlbegriff, der Affinität aber als die Ursache chemischen Geschehens definiert und durch ihre Arbeitsleistung mißt, doch wie unter einem Zwange das Wort Affinität dort vermeidet, wo es angebracht ist und statt den Äußerungen der Kraft immer nur die Zahl sieht[3]). Setzt man statt seiner Ausdrücke „Valenzzersplitterung, Valenzlinien, Valenzfelder" etwa „Affinitatsausbreitung, Kraftlinien, Energiefelder", so werden seine Ausfuhrungen mit einem Schlage klar, vielfach unanfechtbar und sehr fruchtbar. In diesem Sinne haben sie sich auch in den Gedankengang der Chemiker mit der Zeit eingebürgert, was vielleicht auch ohne sein Zutun geschehen ware, denn seine Ausfuhrungen sind eine Frucht der Zeit. Es ist aber sein großes Verdienst, die Dinge im Zusammenhange dargestellt zu haben. Seine Theorie kann als eine Fortführung der STARKschen Anschauungen (vgl. S. 85) angesehen werden, zu denen er ubrigens unabhangig von STARK gelangt ist In der hier erfolgenden Wiedergabe wird die Vermischung von Valenz und Affinität, die bei ihm vorliegt, in den gröbsten Punkten aufgehoben. Die folgenden Ausfuhrungen entsprechen daher nicht ganz KAUFFMANNS Dar-

[1]) Valenzlehre Stuttgart 1911 Verlag von Ferd. Enke — [2]) Z. anorg Ch 81, 84 (1913).

[3]) Erst neuerdings identifiziert KAUFFMANN (Z phys Ch 100, 246 [1922]), offenbar immer noch widerstrebend, die Valenzlinien mit elektrischen Kraftlinien

stellung, geben jedoch wohl den richtigen Kern wieder, der in seinen Gedanken steckt. In einigen Punkten dürfen die folgenden Betrachtungen auch als eine *Fortführung* der KAUFFMANNschen Gedanken angesprochen werden.

KAUFFMANNS Grundgedanke ist der, daß die Valenz nicht eine Einheit sei, sondern an sich schon etwas Zusammengesetztes, dessen Einzelteile Wirkung, Sinn und Existenz besitzen. Zwecks graphischer Wiedergabe dieser Vorstellung kann man etwa die Annahme machen, daß eine Valenz in fünf Teile zerlegbar sei, deren jeder durch einen Strich wiedergegeben werden kann. Eine Verbindung A′—A—A″, in welcher A′ zweiwertig, A dreiwertig und A″ einwertig ist, kann dann z. B. durch die Formel

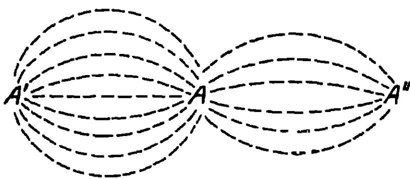
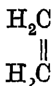


Fig. 11. Schema der Valenzzersplitterung nach KAUFFMANN

wiedergegeben werden, in der A $^9/_{15}$ seiner Valenz auf A′, $^6/_{15}$ auf A″ richtet. Die Linien, welche die Atome verbinden, nennt KAUFFMANN *Valenzlinien*, ein System solcher Linien ein *Valenzfeld*. „Die Valenz wird gemessen durch die Zahl der Valenzlinien, die von ihr auslaufen.“ KAUFFMANN selbst stellt fest, daß die so erhaltenen Bilder an diejenigen der Kraftfelder aus der Elektrizitätslehre erinnern. Ausdrücklich und leider identifiziert er sie aber nicht mit diesen Kraftlinien. Sie haben ihm nur den Zweck, die gegenseitige Zuordnung zweier, verschiedenen Atomen angehörenden Valenzteile (?) zu versinnbildlichen. Er macht dabei folgende Festsetzungen:

1. *Die Zahl der Linien, welche von einer ganzen Valenz auslaufen, wird für alle chemischen Verbindungen gleichgroß gewählt.* — Damit begibt er sich allerdings der Möglichkeit, die Valenzen nach der Stärke der sie hervorrufenden Affinitäten voneinander zu unterscheiden.

2. *Keine Valenzlinie hat ein freies Ende.* — Das ist eine Voraussetzung, welche seine Valenzlinien mit Kraftlinien gemeinsam haben. Sie stellen seine Auffassung in Gegensatz zu derjenigen der Partialvalenzen von THIELE (S. 72), bei denen z. B. gemäß der Formel



freischwebende Valenzreste angenommen werden, die zunächst ohne Mitwirkung der „Hauptvalenz“ Addenden ketten, worauf dann erst die Hauptvalenz in reagierende Funktion tritt. Der Unterschied zwischen beiden Auffassungen verschwindet, wenn die Valenzlinien als Linien eines Kraftfeldes aufgefaßt werden. Die THIELEsche Auffassung würde dann besagen, daß für die Anlagerung zunächst eine *Stelle* dieses Kraftfeldes in Betracht kommt, welche räumlich von dem Kraftfeld zwischen den beiden C-Atomen entfernt liegt, worauf dann unter Umordnung des Feldes ein näheres Heranziehen des Addenden an das C=C-Kraftfeld eintreten

kann. Das wäre gar nicht im Widerspruch zur Auffassung KAUFFMANNS, wenn man sein Valenzfeld in ein Kraftfeld ummodelt.

3. Die Linien einer Valenz kehren nie zur gleichen Valenz zurück, sondern enden stets auf einer anderen Valenz. Linien eines Valenzfeldes dürfen einander nicht durchkreuzen. — Dieser Satz wird selbstverständlich, wenn das Valenzfeld ein Kraftfeld und die Valenz(stelle) einen polaren Punkt darstellt.

Die Valenzfelder sind nicht nur durch die Zahl der Linien, sondern auch durch ihre Streuung charakterisiert. Bei der einfachen Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen findet nur sehr geringe Streuung statt, die Valenzlinien sind gewissermaßen zu einem einzigen Strich zusammengeschrumpft. Bei der mehrfachen Bindung wird die Streuung größer. Je größer sie ist, je weiter also das Valenzfeld sich nach außen wölbt, um so mehr ist es äußeren Reaktionseinflüssen unterworfen, die sich z. B. im Sinne von

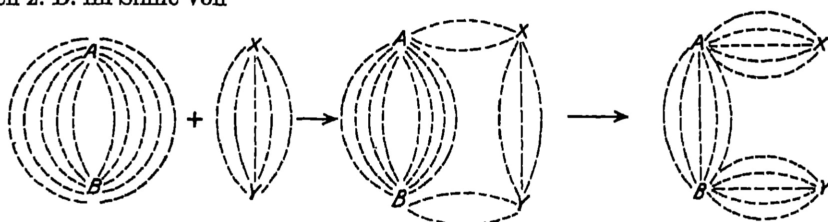


Fig 12 Additionsvorgang nach KAUFFMANN

in Additionsreaktionen auswirken konnen. Daher erfahrt auch

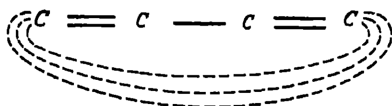
4. die Sprengbarkeit einer Doppelbindung eine graphische Darstellung durch die Streuung des die Bindung ausdrückenden Valenzfeldes. — Betrachtet man das Valenzfeld als Kraftfeld, so kann man in der Streuung sicherlich mehr als einen graphischen Ausdruck, vielmehr eine der wesentlichen Ursachen der Reaktionsfähigkeit sehen. Eine Auswirkung dieser Streuung liegt jedenfalls auch in den Exaltationserscheinungen der optischen Refraktion bei Zunahme des labilen Charakters einer Verbindung, da ja die Refraktion mit dem wahren Volumen der sie hervorrufenden Atome in engstem Zusammenhange steht. Übrigens hatte bereits NERNST[1]) vorausgesehen, daß das Volumen einen Einfluß auf die Affinität haben müsse; das Atom müsse von um so mehr Kraftlinien des vom Elektron ausgehenden Kraftfeldes durchdrungen werden, je großer es sei. Auf Grund von Erfahrungen über die Stabilität von Ammoniakaten ist ferner EPHRAIM[2]) zu der Ansicht gekommen, daß je kleiner ein Atom ist, um so mehr die Herauswölbung der Kraftlinien zur Auswirkung auf anzulagernde Neutralteile kommen wird

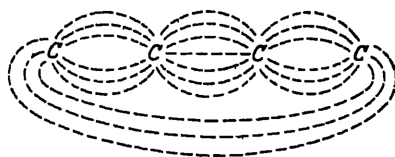
Sind die Valenzhaftpunkte polarer Natur, so wird bei doppelter Bindung moglicherweise noch deshalb eine besonders starke Herauswolbung des Kraftfeldes eintreten, weil es gleichnamige Pole sind, die sich räumlich nähern, um in gleiche Beziehung zu einem anderen Atom zu treten. Dabei mussen die gleichnamigen Elektrizitäten dort raumlich auseinanderstreben, wo sie nicht durch Haftung an dem Atom raumlich gefesselt sind.

[1]) Z. anorg. Ch 20, 477 (1899). — [2]) Z. phys. Ch 83, 199 (1913)

5. Jede additionsfähige, also ungesättigte Valenz sendet Valenzlinien von großer Streuung aus — Die Valenzlinien ziehen sich nicht nur zwischen den beiden Atomen hin, welche man früher durch den „Valenzstrich“ verband, sondern sie greifen auch auf andere Atome des Moleküls über; eine ganz selbstverständliche und überaus wichtige Folgerung, wenn man die Valenzlinien als Kraftlinien auffaßt. Es wird so — und daß ist wohl das Wichtigste an der Theorie KAUFFMANNS und bei Deutung der Valenzfelder als Kraftfelder auch unbestritten — jedes Atom in Beziehung zu jedem anderen Atom des Moleküls gesetzt, wobei die Beziehung natürlich nur eine geringe ist, wenn die Atome räumlich weit entfernt stehen oder sich polar abstoßen. Die konjugierte Doppelbindung ist daher nicht nach I., sondern nach II. oder besser noch nach III wiederzugeben:







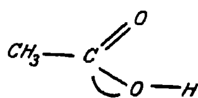
II. III.

Fig. 13. Konjugierte Doppelbindung nach KAUFFMANN

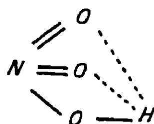
Eine größere Anzahl von Eigenschaften Doppelbindungen enthaltender Systeme, welche KAUFFMANN anführt, steht in der Tat in bester Übereinstimmung mit einer derartigen Auffassung.

Sieht man in der Valenzlinie den symbolischen Ausdruck einer verkettenden Kraft, — KAUFFMANN tut dies, obwohl er doch ausdrücklich die Kraftbedeutung der Valenzlinien ableugnet —, so kann man durch die Zahl der Valenzlinien die Bindungsintensität andeuten. Dennoch besteht zwischen Festigkeit und Linienzahl nicht völliger Parallelismus, weil die Streuung eine mitbestimmende Rolle spielt. Je fester die Bindung, um so geringer die Streuung. Natürlich wird die Kraftsumme durch Streuung nicht verändert, aber die Angriffsfläche durch fremde Moleküle vermehrt sich, es herrscht lokal eine geringere Widerstandsfähigkeit.

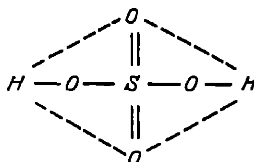
Zu den für die anorganische Chemie wichtigsten Folgerungen KAUFFMANNS gehört, daß infolge der Zersplitterungsmöglichkeit des Valenzfeldes in sauerstoffhaltigen Säuren das Wasserstoffatom zu mehreren Sauerstoffatomen Beziehungen aufnehmen muß, was z B. durch die Formeln



Essigsäure



Salpetersäure



Schwefelsäure

ausgedrückt werden kann Die Richtigkeit dieser Erkenntnis ist jetzt wohl allgemein angenommen und hat in der zeitlich bereits vor KAUFFMANN begründeten, später ausgebauten Theorie HANTZSCHS vom Unterschied der echten und

der Pseudosäuren und -salze einen kronenden Abschluß gefunden. Merkwürdigerweise weist Kauffmann nicht darauf hin, daß auch Werners Komplexformeln, wie $[S(O_4)]H_2$ oder $[N(O_3)]H$, die Sonderbeziehung des Wasserstoffs zu einem einzelnen O-Atom ablehnen, ja die völlige Gleichartigkeit zu *allen* O-Atomen in den Bereich der Möglichkeit rücken.

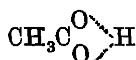
Hat Kauffmann so als erster Chemiker — von der physikalischen Behandlung durch Stark sei hier abgesehen — eine ausführliche Darlegung der Eigenschaften des die Verbindungsfähigkeit, somit auch die Valenz, bedingenden *Kraftfeldes* gegeben (wenn er es auch nicht als Kraftfeld anerkennt), so hat er doch den bedeutenden Fehler begangen, seine Theorie auf *alle* Arten von Valenz gleichmäßig anzuwenden. Es ist aber gar keine Frage, daß seine Valenzfelder bei rein *polaren* Valenzen nur geringe Bedeutung haben, also bei solchen, die hervorgerufen werden durch den Übertritt von Elektronen von einem Atom auf ein anderes, d. h. bei sog. *Hauptvalenzen* oder zum mindesten bei der wohl wichtigsten Klasse derselben, den *heteropolaren* Hauptvalenzverbindungen. Sie ist dagegen mit den angegebenen Veränderungen ohne weiteres anwendbar auf *Anlagerungsverbindungen* und natürlich auch auf solche Hauptvalenzverbindungen, in denen *außer* der Verkettung der Atome durch Elektronen noch Kraftfeldwirkungen zwischen den Atomen eine wesentliche Rolle spielen. Daß im *Einzelatom* Kraftfelder vorhanden sind, ist sehr wahrscheinlich, denn es besitzt im positiven Kern und im Elektron entgegengesetzte Ladungen. Daß diese Kraftfelder auch nach *außen* hin wirksam werden, ist ebenfalls anzunehmen, besonders wenn man berücksichtigt, daß das Elektron wegen seiner Kleinheit die positive Energie des Kernes nach außen hin nicht wird abschirmen können. Sind aber solche Kraftfelder vorhanden, so müssen sie sich auch *betätigen* und Valenz durch Anlagerung hervorrufen, da sie aber nicht *Punkte* darstellen, sondern (gewölbte) *Flächen*, so wird durch sie nicht eine Valenz*einheit* hervorgerufen, wie durch die Elektronen, sondern sie werden solange als Anlagerungskitt dienen können, bis sie durch die Zahl der sie absättigenden Partikeln abgeschirmt sind, so daß ihre valenzbedingende Eigenschaft nicht nur von ihrer Intensität, sondern auch von ihrer Form und Lage abhängt.

Wenn daher Kauffmann die elektrolytisch dissoziierenden Valenzen als die lockersten ansieht und vom Wasserstoff der Säuren die These aufstellt, daß er am wenigsten Valenzlinien auf sich zu ziehen vermag, so trifft dies wohl als richtig für seine Eigenschaft als Nebenvalenzbildner in Säuren zu, nicht aber auf die Festigkeit seiner Valenzbindung schlechtweg. Denn diese geschieht durch Elektronenaustausch, ist also mit der durch Kraftfelder verursachten Valenz nicht kommensurabel. Ist somit die Kauffmannsche Theorie der Valenz nicht auf *jede* Art von Valenz mit Nutzen anwendbar, so ist doch ihr Anwendungsbezirk ein gewaltiger, denn die Kraftfeldvalenzen stehen an Zahl ihres Vorkommens hinter den Elektronenvalenzen sicherlich nicht zurück.

Der Wunsch Kauffmanns, seine Betrachtungen auch auf die Natur der *ionogenen* Bindung auszudehnen[1]), führt aus den oben angegebenen Gründen zu Folgerungen, die nicht ohne Widerspruch aufgenommen werden können. Die Bindungs-

[1]) Hauptsächlich Z. phys. Ch. 100, 243 (1922).

festigkeit des Elektrons an sich, die dabei in Wahrheit eine Hauptrolle spielt, wird eben von ihm nicht genügend berücksichtigt. Vielmehr führt er die Möglichkeit leichter Abdissoziation z. B. von Wasserstoffatomen darauf zurück, daß das Valenzfeld des Wasserstoffs sich auf mehrere Atome verteilt, zersplittert und somit schwächt. In den Kohlenwasserstoffen seien, so nimmt er an, die Valenzfelder des Wasserstoffs unzersplittert auf das Kohlenstoffatom gerichtet und deshalb stark, in Säuren, wie Essigsäure, aber



findet eine Zweiteilung der Wasserstoffvalenz statt, das Feld wird verteilt, also in seiner Festigkeit geschwächt; der Wasserstoff wird ionogen. In Trichloressigsäure findet auch noch Zuwendung des Valenzfeldes auf die Chloratome statt, also eine weitere Zersplitterung, somit weitere Erleichterung der Dissoziation. Es ist dem entgegenzuhalten, daß gerade solche Säuren zu den stärksten gehören, in denen sich die Valenz des Wasserstoffs auf nur ein Atom richten kann, wie die Halogenwasserstoffsäuren, und daß auch bei den sauerstoffhaltigen Säuren die Stärke durchaus nicht immer mit Zunahme der Sauerstoffatomzahl im Molekül steigt. So fällt sie in der Reihe $H_3PO_2 \rightarrow H_3PO_3 \rightarrow H_3PO_4$. Beipflichten wird man KAUFFMANN in der Auffassung, daß der rein heteropolare und rein homoopolare Charakter der Verbindungen zwei Extreme darstellt und daß die Mehrzahl der Verbindungen neben der einen immer auch noch die andere Charaktereigenschaft zeigt. Aus diesem Grunde ist ja eine reinliche Sonderung von Haupt- und Nebenvalenzen nicht möglich. Aber das beeinträchtigt nicht, wie KAUFFMANN meint, die modernen Hauptvalenzanschauungen, besonders die von KOSSEL, die KAUFFMANN lebhaft bekämpft, sondern laßt sich damit vereinbaren, daß neben dem Elektronenaustausch noch Wirkung von Kraftfeldern in Erscheinung treten kann.

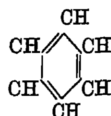
Daß KAUFFMANNS Theorie nur ihre Berechtigung hat bei der durch Kraftfeldwirkung hervorgerufenen Valenz, hat dann zur Folge, daß er schließlich die Elektronenvalenz durchaus leugnet und Sätze aufstellt wie:

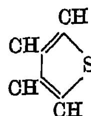
Die Valenz hat ihren Sitz im Atomkern. Sie wird gemessen durch die Anzahl elektrischer Kraftfäden, welche vom Kern des Atoms zu den Elektronen führt (was für die Feldvalenz ganz wohl zutrifft). Sie ist immer positiv, negative Valenzen sind unmöglich(!). Das elektrische Moment ist um so größer, je ausgesprochener heteropolar die Bindungsart ist, bei rein homöopolarer Bindung wird es gleich Null. — Wodurch die offenbaren Fehler dieser Valenzauffassung verursacht sind, ist wohl durch die obigen Ausführungen ersichtlich.

Stützen für seine Auffassung von der Zersplitterung der Valenz und deren Wirkung hat KAUFFMANN besonders durch Untersuchungen auf optischem Gebiet, z. B. dem der Halochromie, der Chromophor- und Auxochromtheorie sowie der Fluoreszenz[1]) beizubringen gesucht[2]). Auf die hier gegebenen, weit ins Gebiet der organischen Chemie hineinreichenden Beispiele für die Anwendbarkeit seiner Theorie kann an dieser Stelle nur hingewiesen werden. Durch Annahme einer Dezentralisation der Valenz läßt sich der Wechsel im Farbcharakter und in anderen Eigenschaften mit Wechsel der Zusammensetzung oft recht befriedigend erklären[3]).

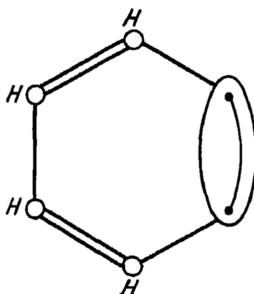
[1]) Ber. 45, 781 (1912), 46, 3801 (1913), 49, 1324 (1916); 52, 1421 (1919). — [2]) Berichte hierüber auch Z. anorg. Ch. 81, 83 (1913), Naturw. 5, 17 (1917); Z. phys. Ch. 100, 238 (1922).
[3]) Über Valenzlinienverteilung vgl. auch S. SKRAUP, Ann. 419, 1 (1920).

Eine Art von Valenzzersplitterung liegt auch einer Hypothese von O Hinsberg über die Valenzbetätigung der Atome zugrunde. Dieser[1]) macht die Annahme, daß gewisse Atome ein, andere dagegen zwei Valenzzentren besitzen Die überaus große Ähnlichkeit zwischen Benzol und Thiophen





zeigt, daß der –CH=CH-Gruppe das –S-Atom weitgehend entspricht Die beiden sind „ringäquivalent“. Diese Tatsache soll erstens auf die ähnliche Ausdehnung, zweitens auf das Vorhandensein je zweier Valenzzentren zurückzuführen sein. So wie man das Kohlenstoffpaar durch zwei sich berührende Tetraeder oder auch Kugeln darstellen kann, so soll man sich das Schwefelatom durch ein Ellipsoid versinnbildlichen können, dessen Längsachse annähernd gleich dem doppelten Durchmesser der Kugeln ist, oder durch ein Prisma, dessen Endfläche gleich einer Tetraederfläche und dessen Höhe gleich der Höhe der beiden Kohlenstofftetraeder ist. Die Formel des Thiophens kann dann durch



Thiophen nach Hinsberg
Das Schwefelatom hat zwei Valenzzentren

wiedergegeben werden. Der gebogene Strich innerhalb der Ellipse soll andeuten, daß eine Neutralisation der freien Valenzkräfte nach Art der Partialvalenzen stattgefunden hat.

Bekanntlich können außer dem Schwefel auch Sauerstoff, Stickstoff und andere Elemente der 5. bis 7 Gruppe ein Kohlenstoffatompaar ersetzen Sie alle sollen nach O. Hinsberg zwei Valenzzentren besitzen, während Kohlenstoff deren eines hat. Der niedrige Siedepunkt dieser Elemente gegenüber dem hohen des Kohlenstoffs soll mit dieser Tatsache in Verbindung stehen. Die beiden Valenzzentren sollen zwei oder mehr räumlich getrennten, positiv geladenen Kernen ihren Ursprung verdanken, von denen kraftlinienartig gebogen die Anziehungskräfte ausgehen.

Trotz Hinsbergs Versuchen, diese Annahme als durch die Atomphysik berechtigt erscheinen zu lassen, muß uns dieselben heutzutage als nicht haltbar erscheinen Es mag daher darauf verzichtet werden, die Erklärungen von Isomerien, die Hinsberg auf dem Gebiet der organischen Chemie daraus herleitet, daß sich die beiden Valenzkerne bald als —••—, bald als ••< betätigen, näher zu erörtern.

[1]) J. pr. Chr **93**, 302 (1916), **94**, 179 (1917), **95**, 121; **96**, 166, **98**, 145 (1918), **99**, 232 (1919), **101**, 97 (1920)

Fünftes Kapitel

Anfänge der Elektronentheorie der Valenz

§ 24. Valenz und Elektron. Die Erkenntnis von der elektrischen Natur der Valenz war, wie im Kapitel III dargelegt wurde, um die Jahrhundertwende bereits stark verbreitet. Wenigstens waren weite Kreise davon überzeugt, daß die Verbindungsbildung auf Grund eines polaren Gegensatzes stattfand, wobei aber selbst R. Abegg noch freiließ, ob dieser Gegensatz ein elektrisch polarer sei[1]). Jedenfalls ging er dem Verhalten gegen die elektrischen Ladungen parallel und die chemische Affinität zum „positiven oder negativen" Elektron hatte für die Valenz die gleiche Bedeutung wie die positive oder negative Elektroaffinität.

Es war ferner inzwischen die Erkenntnis von der sozusagen körperlichen Natur der elektrischen Ladung durchgedrungen und man hatte festgestellt, daß nur eine Art elektrischer Korpuskeln, das negative Elektron, der Materie leicht entzogen werden konnte. Durch solchen Entzug nahm der Rückstand diejenigen Eigenschaften an, die wir positiv elektrisch nennen.

Beruhte nun die Valenz auf elektrischen Eigenschaften der Atome, so lag es nahe, sie direkt in Beziehung zu Elektronen zu setzen. Zu dieser Erkenntnis war die Zeit herangereift und wir finden sie fast gleichzeitig bei verschiedenen Autoren. J. J. Thomson ist es, der die Beziehung zwischen Valenz und Elektron, wenn auch noch nicht mit völliger Klarheit, wohl zuerst erkannt hat. Er meinte[2]), daß die „Korpuskeln", sehr nahe Verwandte unserer Elektronen, Bausteine des Atoms, durch starke Bewegung oder mechanischen Anstoß aus dem bundelartigen Verband, den sie im Atom bilden, entfernt werden konnen. Da sie negativer Natur sind, so bleibt der Atomrest dabei positiv zurück Sie können aber auch an das neutrale Atom angelagert werden, wodurch dies negative Eigenschaft gewinnt. Bei einem einwertigen Atom kann durch heftige Bewegung eine Korpuskel fortgeschleudert werden. Aber die dadurch entstehende positive Überschußladung ist so stark, daß sie das Fortschleudern weiterer negativer Korpuskeln verhindert. Bei dem mehrwertigen Atom ist dies noch nicht der Fall, erst nach Fortschleudern der der Wertigkeitszahl entsprechenden Anzahl von Korpuskeln vermag die positive Ladung den Austritt weiterer Korpuskeln zu verhindern. Je mehr Korpuskeln ausgetreten sind, um so mehr ist natürlich weiterer Austritt erschwert. Aber es kann Atome geben, die sich so langsam bewegen, daß sie nicht nur keine Korpuskeln abschleudern können, sondern es noch dulden, daß weitere Korpuskeln an sie herantreten und bei ihnen beharren. Deren Maximalzahl gibt dann die Maximalzahl der positiven Wertigkeit des Atoms. „Die Valenz hangt also von der Leichtigkeit ab, mit welcher Korpuskeln aus dem Atom austreten oder in das Atom eintreten konnen "

Die Verbindungsbildung erklärt Thomson durch an den Verbindungskomponenten gleichzeitig erfolgende Aufnahme und Abgabe der Korpuskeln. Wenn

[1]) Z. anorg Ch. 39, 376 (1904) — [2]) Electricity and Matter. Vorlesungen aus dem Jahre 1903, ins Deutsche übersetzt von G Siebert, Die Wissenschaft, Braunschweig 1904

solche Atome, die leicht Korpuskeln abgeben, und solche, die leicht welche aufnehmen, zusammen sind, so können die aus den ersteren austretenden Korpuskeln von den letzteren aufgenommen werden, und es kann dadurch, daß nunmehr zwei Körper entgegengesetzten elektrischen Vorzeichens entstehen, zur Bildung einer chemischen Verbindung kommen, wobei eine solche von der Formel AB dann entsteht, wenn beide Atome je eine Korpuskel abgeben bzw. aufnehmen, eine von der Formel AB_2 dagegen, wenn A zwei, B aber eine Korpuskel verliert bzw. aufnimmt.

Ein Jahr später vermochte P. DRUDE[1]) eine ganz ähnliche Theorie experimentell zu begründen, aus der ebenfalls die Übereinstimmung von Valenzbetätigung und Elektronenaustausch ersichtlich wird. Er adoptiert mit THOMSON die spätere Ansicht von HELMHOLTZ bezüglich der einzig negativen Natur der Elektronen (vgl. S. 55). Auf Grund optischer Dispersion kann er nun die Anzahl derjenigen Elektronen berechnen, die im Molekül eine freiere Beweglichkeit besitzen. Nur diese haben nämlich einen Einfluß auf den Brechungsindex. Die zur Berechnung verwendete Formel enthält die Zahl der Valenzen sowie den mit der Dispersion zusammenhängenden Quotienten aus der Ladung der Ionen und ihrer (scheinbaren) Masse (vgl. S. 334). Es zeigt sich nun, daß der untere Grenzwert der Elektronenzahl gleich oder kleiner ist als die Valenzsumme des Atoms bzw. der Atomgruppe (nur bei den Halogenen ist er größer) Ist der Valenzwert gleich der Elektronenzahl, so besitzen alle Elektronen den gleichen Grad der Lockerheit, das Atom besitzt nur eine Wertigkeit Ist er kleiner, so ist ein Teil der lockeren Elektronen noch lockerer als der Rest, das Atom bzw. die Gruppe kann dann mit verschiedenen Wertigkeiten auftreten

Die ABEGGsche Normalvalenzzahl ist nun, so schloß DRUDE, gleich der Zahl der lockeren Elektronen, d. h. derjenigen, die durch ein anderes Atom abgerissen werden können. Da die Elektronen negativ sind, so bleibt der Rest positiv zurück, er bildet ein positives Ion. Dagegen werden diejenigen Atome bzw. Gruppen, die diese lockeren Elektronen anderer Atome binden, dadurch selbst zu negativen Ionen. Da das Natriumatom ein lockeres Elektron, das Calciumatom deren zwei besitzt, so können sie ein- bzw. zweiwertige Ionen bilden. Eisen oder Mangan besitzen mehrere Wertigkeitsstufen, in ihnen haben also die lockeren Elektronen einen verschiedenen Grad der Lockerheit.

Es gibt nun zwei Arten der Valenz; die eine kann dadurch auftreten, daß Atome anderen Atomen Elektronen entreißen (dies ist ABEGGS Kontravalenz); die andere besteht darin, daß die Atome Elektronen abgeben (ABEGGS Normalvalenz). Kontravalenz bedingt die Bildung von Anionen, Normalvalenz diejenige von Kationen. Bei Anionenbetätigung hängt die Gesamtzahl der lockeren Elektronen nicht ohne weiteres mit den bei der Elektrolyse in Funktion tretenden zusammen. So ergibt sich auch, daß die Elektronenzahl der Halogene größer sein muß, als ihrer (ja negativen) Valenz entspricht. Diese lockeren Elektronen üben zwar auf die Dispersion einen Einfluß aus, sind aber durch Elektrolyse nicht abtrennbar

DRUDES Folgerungen sind wichtig genug, um hier im Wortlaut wiedergegeben zu werden· „Die ABEGGsche positive Valenzzahl v eines Elementes, sowohl als Normalvalenz wie als Kontravalenz, bezeichnet die Anzahl der am Atom loser haftenden negativen Elektronen, die

[1]) Ann. Phys. (4) 14, 719 (1904).

ABEGGsche negative Valenzzahl v' bezeichnet die Fähigkeit eines Atoms, die Zahl v' negativer Elektronen von anderen Atomen loszureißen oder wenigstens fester an sich zu ketten. Man erhält so eine Deutung der weitgehenden Anwendungen der ABEGGschen Theorie vom elektrischen Standpunkte, und dieses Bild erfahrt gewisse Bestätigungen durch das optische Verhalten der Stoffe, indem die lose sitzenden Elektronen im Molekül den Brechungsindex beeinflussen und sich aus ihm die untere Grenze p dieser Elektronen gleich oder kleiner als die positive Valenzzahl ergibt."

Diese Anschauung ist die Grundlage der heutigen Theorie der Valenz geblieben. Was DRUDE noch nicht voll erkannt hat, ist die Ursache, warum der Abbau und Aufbau der Elektronen nur bis zu einer bestimmten Grenze erfolgen kann. Diese Erkenntnis ist erst durch THOMSON erfolgt und dann von KOSSEL und von LEWIS zu deren bekannten Theorien verwertet worden.

Einwendungen gegen die Elektronentheorie der Valenz, wie sie THOMSONS, DRUDES und später auch RAMSAYS Anschauungen entspricht, erhebt DE HEEN[1]) aus der irrtümlichen Auffassung heraus, daß das freie Atom Überschußelektronen trage, die seiner Valenz entsprechen. Es habe also z. B. das Chloratom ein Elektron mehr als Kernladungen, das zweiwertige Kupfer deren zwei zu wenig DE HEEN sieht demnach als elementares Atom dasjenige an, was wir heute als sein Ion betrachten. Die Schwierigkeiten, welche sich hieraus für das Auftreten wechselnder Valenz und für die Erscheinung des Elementes im elektrisch neutralen Zustande ergeben, sucht er dadurch zu heben, daß er für elektrische Ladungen einen potentiellen und einen aktiven Zustand annimmt, daß er sie also als veränderlich betrachtet. Diese Veränderlichkeit soll mit dem Drehungszustand der Elektronen zusammenhängen, die in gewisser Lage anziehend, in anderer abstoßend wirken können. Ein Atom kann daher zwar vorzugsweise einen bestimmten elektrochemischen Charakter haben, es kann diesen aber auch verlieren und geradezu umkehren, wodurch sich z. B. die Verbindbarkeit zweier Wasserstoffatome zu einem neutralen Molekül erklärt. Da nun bei Annahme zahlreicher Elektronen (DE HEEN denkt sich die Valenzbetätigung als Bildung von „Ionenketten") viele Isomerien auftreten können, so existiert nach DE HEEN[2]) eine „Metachemie", die er experimentell nachzuweisen versucht, doch sind die von ihm angeführten Verschiedenheiten der Materie großenteils Oberflächenphänomene.

THOMSON und DRUDE hatten bereits ganz richtig die Ursache derjenigen Valenzart erkannt, die wir heute „Elektrovalenz" nennen und die in der Übertragung von Elektronen von einem Atom aufs andere beruht. Zu weiterem Vordringen war es notig, zu wissen, in welcher Weise die Elektronen im Atom gebunden sind. Erst die Lösung dieser Frage durch BOHR ermöglichte einen bedeutenden Fortschritt der Valenztheorie, aber dieser wurde doch vorbereitet durch die Arbeiten einiger Autoren, die sich mit der Bindungsart und Dynamik der Elektronen im Atom befaßten, ohne sie noch voll erkennen zu können. Hier sind in erster Linie die Ausführungen J STARKS, sowie neue, weitblickende Überlegungen J J. THOMSONS zu nennen, die die Brücke zu den Valenzanschauungen der letzten Zeit schlagen

§ 25. Valenzfelder. Die sehr interessante Theorie der chemischen Valenz, die J. STARK[3]) entwickelt hat, krankt an dem Umstand, daß zu ihrer Entstehungszeit

[1]) Bl Acad Belg **1913**, 665 — [2]) Bl Acad. Belg **1913**, 680.

[3]) Jb. Rad **5**, 124 (1908), **9**, 15, 188 (1912), **11**, 194 (1914); Phys. Z. **9**, 85 (1908), Z. phys. Ch **86**, 51 (1913); Z. Elektroch **17**, 514 (1911), **19**, 397 (1913; zusammenfassendes Werk: Prinzipien der Atomdynamik, III Teil, Die Elektrizität im chemischen Atom. Leipzig 1915; S. Hirzel Größere Referate P RUGGLI, Die Valenzhypothese von J STARK vom chemischen

die Kenntnisse von der Struktur des Atoms erst ungenügend entwickelt waren Sie weist daher eine Anzahl von heute offensichtlichen Fehlern auf, bietet aber, wenn man von diesen absieht, eine solche Fulle von Anregung und neuen, fruchtbaren Gesichtspunkten, daß trotz aller ihrer Mängel eine ausführliche Besprechung gerechtfertigt ist Nicht wenige der von STARK gezogenen Folgerungen sind mit einigen Änderungen auf das heute als richtig geltende Atommodell übertragbar, und es ist wohl möglich, daß von STARK erkannte Atomeigenschaften, die heute weniger Beachtung finden, weil sie letzthin weniger bearbeitet worden sind, sich später wieder als von großer Bedeutung für die Lehre von der Atomverkettung herausstellen werden. Das ist neuerdings mit dem von STARK ausführlich behandelten Begriff der Atomdeformation schon geschehen und ist besonders für seine Lehre von den Valenzfeldern anzunehmen

Bereits STARK geht von der Voraussetzung aus, daß positive Ladungen einen Bestandteil des Atoms darstellen, die ohne Zerfall desselben nicht abgetrennt werden konnen, während negative Elektronen teils ahnlich fest gebunden sind, teils aber auch eine umkehrbare Abtrennbarkeit besitzen Diese punktförmigen Elektronen ruhen gegenuber ausgedehnten positiven Flachen des Atoms. Von ihnen strahlen elektrische Kraftlinien aus, welche einen gewissen Teil der Atomoberfläche bedekken, was rein schematisch durch die Figuren 14 und 15 wiedergegeben werden soll, in denen die positiven Zeichen am Ende der Kraftlinien nicht etwa bestimmte, positive Quanten bedeuten Die Elektronen ruhen einerseits unter dem anziehenden Einfluß der Kraftfelder, andererseits unter einem abstoßenden, dessen Natur STARK ebensowenig ergrunden kann, wie noch heute die Vertreter des BOHRschen Atommodells hierzu einwandfrei imstande sind. — Von Atomart zu Atomart wechselt der **Abstand** des Elektrons von seinem Atom, daher die **Form** und **Größe** der Kraftfelder. Ebenso wird diese von der **Zahl** der außeren Elektronen beeinflußt

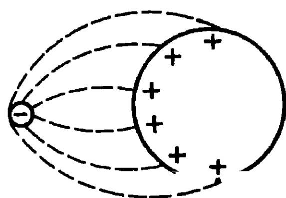


Fig 14. Positives Atom nach STARK

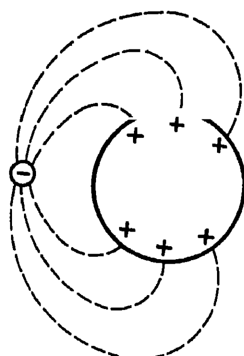


Fig 15. Negatives Atom nach STARK

Unter äußeren Einwirkungen ist das Elektron aus seiner Gleichgewichtslage verschiebbar, wobei die rucktreibende Kraft je nach der Art des Atoms verschieden sein kann; doch mag auch der Fall vorkommen, daß eine seitliche Verschiebung innerhalb einer gewissen Kalotte ohne Entwickelung einer rucktreibenden Kraft moglich ist, wahrend eine Verschiebung, die eine Vergroßerung des Abstandes von

Standpunkt. Samml chem. u. chem -techn. Vortrage **19**, 1 (1913), F. Enke, Stuttgart, D A HAHN u M E. HOLMES, J. Am Chem. Soc **37**, 2611 (1915), auch in HENRICHS Mod Theorie der Chemie Vieweg, Braunschweig

Elektron und Atom bewirkt, immer zunächst eine Verstärkung der Anziehung hervorruft, während später ein Abreißen des Kraftfeldes erfolgen kann. Diese Auffassung des Atoms als eines Gleichgewichtssystems hat zur Folge, daß eine Verschiebung des Elektrons auch mit einer Veränderung des Kraftfeldes auf dem Atomrest verbunden sein muß. Ist das Elektron abgerissen, so haben die positiven Flächen des Restes eine andere Anordnung als vorher, daher auch die aus ihm wirkenden Kräfte eine andere Größe und Richtung. Das Atom ist also nicht starr und unveränderlich, was für seine Valenzbetätigung von größter Bedeutung ist.

Valenzbetätigung erfolgt nun dadurch, daß das vom Elektron ausgehende Kraftfeld des einen Atoms mit dem positiven Rest eines anderen in Beziehung tritt, während umgekehrt dessen Elektron Kraftlinien auf den positiven Rest des ersten Atoms entsendet; schematisch ist dies aus Figur 16 ersichtlich.

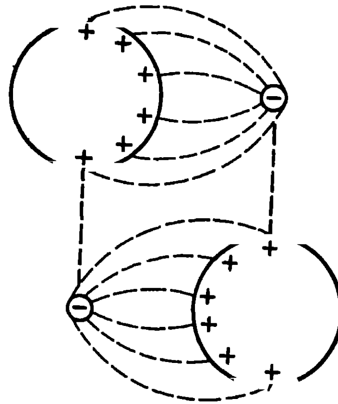


Fig. 16. Zweiatomiges Molekül nach STARK

Für die Valenzfelder im Molekül lassen sich nun ähnliche Betrachtungen anstellen wie für die im Atom.

Die verkettenden Elektronen werden von STARK als „Valenzelektronen" bezeichnet und unterscheiden sich somit von den die Valenz nicht bedingenden dadurch, daß sie 1. an der Oberfläche des Atoms liegen und 2. der Verschiebbarkeit besonders unterworfen sind. Sind die Valenzelektronen an der Oberfläche des Restes lokalisiert, so werden infolge der Beeinflussung durch ein zweites Atom auch Drehungen des Gesamtatoms stattfinden können, die bei Abtrennung, d. h. Aufhebung der Valenzwirkung, wieder rückgängig gemacht werden. Diese Tatsache ist weniger wichtig bei Betrachtung eines zweiatomigen Moleküls; bei mehratomigen aber hat sie zur Folge, daß ein Atom durch weitere Valenzbetätigung auch seine Kraftfelder gegenüber den anderen Atomen des Moleküls verschiebt, also die Valenz zu diesen in Frage stellt. Ändert sich die Art der Bindung eines Valenzelektrons an ein fremdes Atom, durch Ersatz eines solchen durch ein anderes, so ändert sich auch der Zustand des Atomrestes. Besitzt ein Atom mehrere Valenzelektronen auf seiner Oberfläche und wird eines davon andersartig beeinflußt, so stellt sich infolge des wechselnden Gleichgewichtes der Atomteile auch eine Rückwirkung auf die Kraftfelder der andern Valenzelektronen heraus. Diese entwickeln nunmehr gegenüber anderen Atomen andere Eigenschaften als vor der Bindung des ersten Valenzelektrons. Es spannen sich also in dem Raum zwischen den Atomen eines Moleküls elektrische Kraftfelder aus, quellend aus verschiebbaren, ja sogar abtrennbaren Valenzelektronen und endigend an fest mit den Atomen verbundenen, aber deformierbaren positiven Flächen. Durch die wechselseitigen Kräfte aus diesen elektrischen Feldern werden die Atome des Moleküls in einer Gleichgewichtsanordnung zusammengehalten. Je besser die Valenzfelder zweier Atome sich ein-

ander anpassen, auch rein geometrisch, desto größer ist die Verkürzung der Kraftlinien bei der Zusammenlagerung, desto fester die Bindung.

Von J. J. THOMSONS-Annahme (S. 83) über die elektrische Struktur chemischer Atome unterscheidet sich also diejenige STARKS dadurch, daß sie die Struktur der Atomoberfläche und nicht die des gesamten Atoms für die Valenzbetätigung verantwortlich macht. Sie stimmt in dieser Beziehung mit der auch heute üblichen überein, wie auch mit derjenigen des BERZELIUS[1]), der, noch ohne klare Vorstellungen von der Natur der elektrischen Ladung und ohne daß er anzugeben vermag, wodurch das Vorherrschen des einen Pols begründet ist, doch schon intuitiv eine „Polaritätshypothese" aufzustellen vermocht hat. –

Weniger glücklich ist der Versuch STARKS, zu erklären, warum manche Elemente elektropositiven, andere elektronegativen Charakter haben. Nach seiner Annahme ist ein elektropositives Atom (A_p) ein solches, in dem sich das Elektron in erheblicher Entfernung vom Atomrest befindet (Fig. 17). Es ist nicht an einen be-

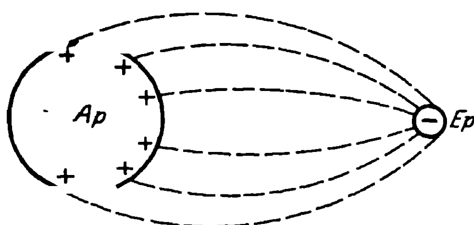


Fig 17
Elektropositives Atom

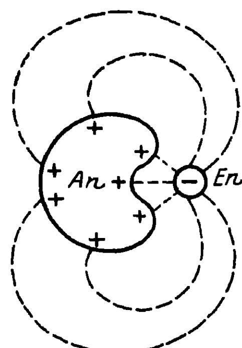


Fig. 18.
Elektronegatives Atom

stimmten Punkt der Atomfläche gebunden, sondern an eine ausgedehntere Fläche. Dagegen ist im elektronegativen Atom (A_n) der Abstand zwischen Elektron und Atomrest klein, das Kraftfeld daher weit ausgewölbt und die Ruhelage des Elektrons punktförmig, was durch scharfe Einbuchtung der gegenüberliegenden Fläche angedeutet ist (Fig. 18); diese bedeutet also nicht eine Deformation. Das „elektrozwiefache" Atom (Kohlenstoff) bildet nichts prinzipiell anderes. Während das Elektron am positiven Atom leicht verschiebbar ist, ist am negativen die rücktreibende Kraft nach stattgefundener Verschiebung bedeutend.

Lagert man an A_p oder A_n ein zweites Elektron an, so wird dies bei A_p, wie das erste, in erheblicher Entfernung bleiben, bei A_n aber nahe herangeholt werden, denn die weit herumholenden Valenzfelder von A_n werden das neue Elektron mit zu ketten bestrebt sein. Für A_p ist das Elektron der für weitere Bindung maßgebende Atomteil, für A_n aber die positive Fläche des Atomrestes.

Natürlich können die Betrachtungen ausgedehnt werden auf Elemente, die mehrere Valenzelektronen tragen. STARK bezeichnet sie je nach deren Zahl als

[1]) Lehrbuch, 5. Aufl., 1856.

einpolig, zweipolig usw., doch würde wohl auch die Bezeichnung einwertig, zweiwertig usw. keine Irrtümer veranlassen.

Die Bindung eines einpolig positiven mit einem einpolig negativen Atom wird schematisch durch Fig. 19 dargestellt. Zum Unterschied von manchen anderen Elektronentheorien der Valenz (KOSSEL) sind für die einwertige Bindung also zwei Elektronen und zwei Bindeflachen maßgebend. Je nach der Natur der Atome wird die Entfernung der Elektronen, ihre Abziehung von der Ruhelage und die Herauswölbung der Kraftfelder verschieden sein, doch stehen beide Elektronen A_n naher als A_p, so daß bei zerreißender Beeinflussung unter Umständen beide Elektronen bei A_n verbleiben, wahrend A_p elektronenlos wird. Das ist der Fall bei Ionisation. Hierin hat die Theorie STARKS Berührungspunkte mit den meisten modernen Elektronentheorien der Valenz.

Bezeichnet man die Kraft, welche nötig ist, um ein solches elektrisches Feld zu sprengen, als die „Reißkraft", so ist die Reißkraft $A_p \rightarrow E$ geringer als die Reißkraft $A_n \rightarrow E$, weil das Kraftliniengebiet zwischen E und A_p das gedehntere ist. Aus diesen Überlegungen erklärt sich auch, warum Molekule aus zwei negativen Atomen (Cl_2) stabiler sind als solche, die aus zwei positiven Atomen bestehen. Denn an den negativen Atomresten liegen die Elektronen näher, die Kraftfelder sind also gedrängter. Daher sind die Dämpfe der Metalle nur einatomig.

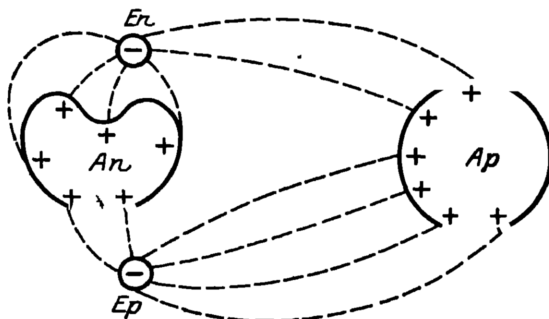


Fig. 19. Molekülbildung nach STARK

Bei mehrfacher Bindung sind Multipla von zwei Elektronen beteiligt, z. B. bei Doppelbindung deren vier, bei dreifacher deren sechs. Die vier Elektronen der Doppelbindung liegen nicht in der gleichen Ebene, doch beeinflussen die beiden Elektronen, welche von einem Atom auf das andere hinubergreifen, ihr Valenzfeld gegenseitig, die Valenzfelder überdecken sich zum Teil. Wegen der sterischen Lagerung sind daher die Atome um die Doppelbindung nicht kraftefrei drehbar. Die Annaherung der Elektronen aneinander verhindert infolge ihrer gleichnamigen Ladung eine so weitgehende Annäherung an den positiven Rest, wie diese bei der einfachen Bindung stattfinden kann. Auch sind die Kraftfelder weiter herausgewolbt und hierdurch erklart sich die geringere Festigkeit der doppelten Bindung.

Es kann ferner auch durch Annaherung neuer Valenzelektronen ein „verstellender" Einfluß auf die schon vorhandenen positiven Atomflächen eintreten, der nun ermoglicht, daß Raum für den Zutritt neuer mit Elektronen beladener Atome entsteht. Hierdurch kann eine Art von Vermehrung der Wertigkeit erzielt werden, indem z. B. einwertige Atome zu dreiatomigen Molekulen zusammentreten, wie in Fig. 20 am Beispiel des dreiatomigen Wasserstoffs ersichtlich

ist[1]) Die positiven Valenzfelder bleiben teilweise von Kraftfeldern der zugehörigen Elektronen unbedeckt und werden so groß genug, um noch Kraftlinien fremder Elektronen auf sich zu ziehen; das Wasserstoffatom wird also mehr als „einwertig". Hier wird auch STARKS Theorie eine Lehre von der „Valenzzersplitterung" Eine solche Teilung der Valenz ist der Einzelkrafthypothese der Valenz etwas durchaus Fremdartiges, erscheint aber nach STARKS Hypothese als selbstverständlich. Gewisse Arten des „Wechsels der Wertigkeit" werden nach ihr ohne weiteres verständlich, indem dieselbe großenteils von der Zugänglichkeit der positiven Valenzfelder abhängt.

Etwas komplizierter, aber äußerst fruchtbar werden die Ausführungen von STARK, wenn er seine Hypothese auf den körperhaften Ausbau der Atome und Moleküle überträgt. Da ja die Elektronen eines Moleküls, wenn einer seiner Bestandteile höher als zweiwertig ist, nicht in der gleichen Ebene liegen und auch die Valenzflächen dreidimensional sind, so ist mit Wölbungen, Ausbauchungen und Deformationen der Kraftfelder zu rechnen, die gleichfalls dreidimensional sind Die interessanten Folgerungen aus diesen komplizierten Verhältnissen können leider in Kürze nicht wiedergegeben werden, sie führen aber zu Ausblicken, die von der späteren Valenzforschung keinesfalls übergangen werden dürfen, bezüglich deren jedoch auf das Original zu verweisen ist Erwähnt sei nur, daß aus STARKS Folgerungen eine recht einleuchtende Benzolformel resultiert.

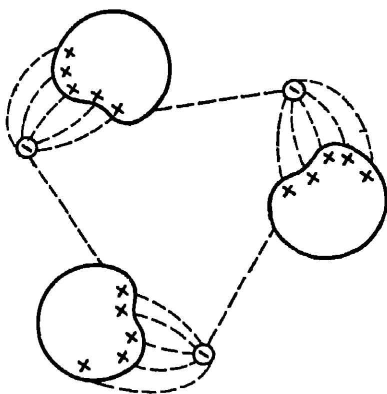


Fig. 20. Triwasserstoff

Eine sehr wichtige Folgerung STARKS ist, daß unter der gegenseitigen Anziehung der Kraftfelder auch Aneinanderlagerung ganzer Moleküle stattfinden kann. Hierauf wird bei Besprechung der Verbindungen höherer Ordnung noch näher einzugehen sein. Die Annahme solcher Kraftfelder erklärt auch Erscheinungen, wie sie bei den konjugierten Doppelbindungen auftreten, denn da sie sich über einen weiteren Raum im Molekül erstrecken, so ist es verständlich, daß ein hinzutretendes Atom sich räumlich entferntere Stellen zur Anlagerung aussuchen kann, was nicht erklärlich wäre, wenn die Valenzstellen unveränderlich im Atom vorgebildet wären. Die Anlagerungsstelle muß vielmehr von Form und Art des Kraftfeldes abhängen. Eine chemische Reaktion verläuft demnach überhaupt in Stufen, indem die anfängliche Berührung der Kraftfelder eine Neuordnung, Neubindung und Formung der Kraftlinien zur Folge hat. Es ist dies ein entschiedener Fortschritt, den die Hypothese STARKS gebracht hat, ein anderer Fortschritt besteht darin, daß sie bestimmte Vorstellungen über den Ort und die Art des Valenzfeldes gestattet, welches bei einer Reaktion eine Reihe von Veränderungen durchläuft.

Auch kann man sich eine Ansicht über den Verlust der Valenz, das ist die Zersetzungsfähigkeit eines Moleküls, bilden, Zerfall, Verminderung der betätigten

[1]) Z. Elektroch. 21, 862 (1913).

Valenz, wird nämlich dort am leichtesten eintreten können, wo die schwachsten Teilvalenzfelder sind, deren Kraftlinien länger und auch gekrümmter sind als diejenigen der stärkeren Felder, oder auch wo die Zahl der Kraftlinien am geringsten ist. In einem Gruppenmolekül z. B. sind diejenigen Valenzfelder die schwächsten, die sich von einem zum andern Einzelmolekül erstrecken; diese werden daher durch thermische Stöße, Berührung mit Lösungsmittel usw. am leichtesten gesprengt Im NH_4Cl-Molekul muß das vierte H-Atom eine geschwachte Bindung besitzen (vgl. jedoch S 257). Solche zerrissenen Körper werden aber immer noch als Radikale wirken konnen, weil sie doch noch verfügbare Valenzfelder besitzen. Je ausgedehnter und offener diese Felder sind, um so unbestandiger werden diese Radikale sein. Dabei können wieder alle Abstufungen der Bindungsfestigkeit auftreten, bis zu so schwacher, daß sie durch Bildung isolierbarer Körper nicht mehr in Erscheinung tritt. So mögen sich manche katalytische Reaktionen erklären lassen: der Katalysator bildet zwar mit den Komponenten der Reaktion keine oder fast keine Verbindung, er beeinflußt aber ihre inneren Valenzfelder so weit, daß sie nun der gegenseitigen Einwirkung zuganglich werden Es herrscht hier also eine „Valenz“, die gar nicht zu positiver Bildung des Zwischenproduktes führt, sondern nur eine Hinneigung zu dessen Bildbarkeit bewirkt, was aber auf die innere Struktur des Moleküls bereits den Einfluß ausübt, daß es einer weiteren Reaktion zugänglich wird. Die Beeinflußbarkeit der Reaktionsfähigkeit durch die Struktur der Valenzfelder überhaupt liegt auf der Hand; sie beruhrt aber nicht mehr das Gebiet der eigentlichen Valenzlehre und kann daher hier nicht behandelt werden. Ebenso muß bezuglich der sehr interessanten Deutung optischer Phänomene auf Grund der Annahme solcher Valenzfelder auf eine andere Stelle verwiesen werden.

Der außerordentliche Fortschritt der STARKschen Theorie besteht in der Erkenntnis, daß die valenzbedingenden Kräfte von der Konfiguration im Molekul beeinflußt sind und daß sie sich nicht in ein für allemal gegebener Weise äußern, auch keine sprungweise Änderung durch äußere Umstande erfahren, sondern gleitend alle Zwischenstufen zwischen zwei Extremen annehmen können. Dies kommt in der Zahl der in Verbindung tretenden Atome nicht zum Ausdruck, wenn die Verbindungsbildung durch dasjenige veranlaßt ist, was wir jetzt Elektronenaustausch, Elektrovalenz, nennen. Diese Zahl ändert sich natürlich sprunghaft. Es außert sich aber in der Stabilität und Darstellungsmöglichkeit des ungeheuren Heeres der Verbindungen hoherer Ordnung, wie in einem späteren Kapitel dargelegt werden wird. Wie weit die „Deformation“ die Eigenschaften der chemischen Substanzen bedingt und verändert, wird ja, nachdem K. FAJANS ausdrucklich darauf hingewiesen hat, in neuerer Zeit immer mehr beachtet. Wir dürfen uns nicht mehr damit begnügen, die Konstitution der Verbindungen nach Atomzahl und relativer Atomlage festzulegen, sondern wir brauchen zur genauen Kenntnis auch die absolute Atomlage und die Kenntnis von der absoluten Gestalt der Kraftlinienfelder im Atom und um dasselbe Die Erkenntnis dieser Notwendigkeit verdanken wir STARK, doch muß auch H. KAUFFMANNS Anteil an dieser Erkenntnis gedacht werden (vgl. S. 76). Seine ebenfalls 1908[1]) entwickelte Elektronentheorie

[1]) Phys. Z. 9, 311, Valenzlehre (1911), S 529.

der Valenz hat mit der STARKschen sehr viele Berührungspunkte. Seine Anwendung auf die Theorie der Fluoreszenz mag hier nur erwahnt werden.

Nur der Vollstandigkeit halber erwahnt sei die schon zur Zeit ihrer Aufstellung überholte und unklare Valenztheorie von L. RÜGHEIMER[4]), die jeder negativen Valenzstelle bipolaren Charakter zuweist, ahnlich wie dies SPIEGEL tut, während die positiven Valenzstellen „bis zu einem gewissen Grade unipolar" sein sollen – Ferner sei noch auf die Theorie von F HEALY[2]) hingewiesen, der annimmt, daß auf der Oberfläche eines nullwertigen Elementaratoms sich je vier positive und vier negative Ladungen befinden. Auftreten der Einwertigkeit entsteht durch Zutritt einer Elementarladung, höhere Wertigkeit durch Zutritt der jeweiligen hoheren Zahl von Elementarladungen. Dadurch, daß sich erst die eine Art, dann die andere der Ladungen addiert, entsteht das anfängliche Anwachsen der positiven Wertigkeit und ihr späteres Abnehmen in den Wagerechten der Perioden Nach Verdoppelung der Ladungen beginnen diese sich zu verdreifachen usw., wodurch die neuen Perioden gebildet werden.

§ 26. Einige grundlegende Erkenntnisse THOMSONS. Die von KAUFFMANN und STARK propagierte Kraftfeldtheorie der Valenz wurde schließlich von J. J. THOMSON[3]) zu einem Hohepunkt gefuhrt, von dem sie dann leider, wenn auch nicht ganz in Vergessenheit, so doch unter den Erfolgen der Theorie der Elektrovalenz in starke Vernachlassigung geriet. THOMSONS Anschauungen über das Kraftfeld der Valenz werden erst bei Besprechung der Valenzverhaltnisse in Verbindungen hoherer Ordnung (Kap. XI.) naher behandelt werden. Hier jedoch soll auf diejenigen seiner Ausführungen schon genauer eingegangen werden, die sich mit der Elektrovalenz befassen. Sie bilden ein uberaus wichtiges Übergangsglied zu unseren heutigen Auffassungen von der Valenz.

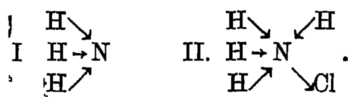
In voller Erkenntnis der Bedeutung der Kraftfelder im Atom sowie im Molekul sieht THOMSON die Verschiebbarkeit des Elektrons als für die Valenzbetatigung wesentlich an. Ein leicht verschiebbares Elektron wird unter nur geringer Ballastwirkung des Atomrestes an das Kraftfeld eines anderen Atoms herangleiten, während ein nicht verschiebbares stets sein ganzes Atom mitzuschleppen hat Valenzbetätigung durch Übergang von Elektronen kann also nur dann leicht erfolgen, wenn diese Elektronen locker gebunden sind. Ein in einem Molekül verankertes Atom wird dann gesättigt sein, wenn alle seine Elektronen in ihrer Lage festgehalten werden. Diejenigen der inneren Elektronenschalen (THOMSON nimmt bereits an, daß solche existieren) haben jedenfalls diese feste Lage und konnen nicht zur Bindung fremder Atome dienen. Die an der Atomoberflache befindlichen aber sind beweglich, solange diese Oberflache an Elektronen ungesattigt ist. Ihre Zahl schwankt von 0 bis 8; sind aber 8 vorhanden, so ist das Atom in sich gesattigt und die Elektronen sind unbeweglich geworden Die Zahl der beweglichen Elektronen eines Elementaratoms entspricht dessen Gruppennummer im periodischen System. Die Edelgase haben keine freien Elektronen, dann gewinnt jedes Element mit fortschreitender Gruppennummer je ein bewegliches Elektron, die Halogene haben also deren sieben Ihre Kraftrohren enden auf dem positiven Kern des freien Atoms, sind also ebenfalls leicht beweglich Verankert man sie aber in einem fremden Atom, so werden sie unbeweglich, um so mehr, als dann auch umgekehrt von dem zweiten Atom eine Kraftrohre zum Kern

[1]) Ann. 364, 51 (1909). – [2]) Chem. N 99, 302 (1909) – [3]) Phil Mag (6) 27, 757 (1914)

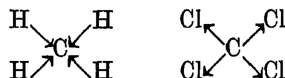
des ersten führen muß. Hat ein Atom zwei bewegliche Elektronen, so kann es durch Bindung des einen Elektrons an ein zweites Atom noch nicht gesättigt werden, wenn dies seinerseits nur ein bewegliches Elektron besitzt. Es muß dann ein drittes Atom mit einem solchen Elektron hinzutreten, um die Festlegung aller Elektronen, d. h Sattigung, zu bewirken Drückt man die Kraftrohren durch Striche aus, so wird das Symbol eines gesättigten Atoms dann vorliegen, wenn alle diese Striche auf einem anderen Atom enden.

THOMSON erkennt also mit Sicherheit, daß Verbindungsbildung zwischen Atomen durch Aufbau von Elektronen-Achterschalen bzw. durch Abbau zu solchen Atomresten, die keine Außenelektronen mehr haben, erfolgt. Dies ist bekanntlich die Theorie, die später W KOSSEL in so glücklicher Weise dargelegt und zu allgemeiner Anerkennung geführt hat. THOMSON hält dabei (wozu ubrigens KOSSEL nicht in Gegensatz tritt) nicht fur unbedingt erforderlich, daß bei Betatigung der Elektrovalenz eine vollständige Loslosung des Elektrons und Einverleibung in das andere Atom vor sich gehen müsse. Im Gegenteil kann das Elektron immer noch Beziehungen zu dem Atom seiner Herkunft aufrechterhalten, oder kann wenigstens solche betatigen.

Den prinzipiellen Unterschied, der durch den vollendeten bzw. unvollendeten Elektronenübergang im Charakter der Verbindungen entstehen muß, haben WILLIAM C. BRAY und GERALD E K. BRANCH[1]) deutlich definiert. Die „polare Valenz", erzeugt durch Elektronenvermehrung oder -verminderung, wird von ihnen in Gegensatz gestellt zu der „Gesamtvalenz", die ohne Änderung der Elektronenzahl einen großeren Wert als die polare haben kann. Rein polare Valenz sehen sie im Ammoniak (I), in dem der Stickstoff drei Elektronen vom Wasserstoff übernommen hat, durch unpolare Valenz wird im Ammoniumchlorid (II) die Gesamtvalenz gegenüber der des Stickstoffs im Ammoniak um 2 erhoht, ohne daß die Elektronenzahl des Stickstoffs hoher geworden ist als im Ammoniak, er hat zwar von dem vierten Wasserstoffatom ein viertes Elektron ubernommen, dafür aber an das Chloratom ein solches abgegeben. Dies wird durch die folgenden Formeln ausgedrückt, in denen die Pfeilrichtung den Elektronenübergang bezeichnen



Von THOMSONS Anschauung, die ein einheitliches Molekulmodell in Betracht zieht, unterscheidet sich diejenige von BRAY und BRANCH, nicht zu ihrem Vorteil, dadurch, daß sie in dem Grade der Elektronenverzerrung nur ein statistisches Mittel zweier ausgepragter Endlagen sehen Während Kohlenstoff bald Elektronen aufnehmen, bald solche abgeben kann, wie in den extremen Formeln fur Methan und Tetrachlorkohlenstoff gezeigt wird,

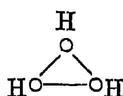


so entsprechen intermediäre Zustande, wie sie sich etwa im Acetamid finden, nicht

[1]) J. Am. Soc. 35, 1440 (1913)

intermediären Elektronenlagen, sondern Gemischen der dem Zustand entsprechenden Mengen der Extremlagen. Diese Ansicht erweist sich für die Betrachtung des Tautomerieproblems scheinbar fruchtbar. Sie findet in der modernen Theorie der Pseudo- und echten Säuren vielleicht eine Stütze. Es ist aber nicht einzusehen, warum nicht eine Mittellage der Elektronen angenommen werden soll, und dieser Teil der BRAY-BRANCHschen Theorie (auf den sie selber übrigens keinen erheblichen Wert legen), ist jetzt zugunsten der THOMSONschen ganz in den Hintergrund getreten.

THOMSONS Auffassung bringt es mit sich, daß bei unpolaren Verbindungen zu einer chemischen Bindung stets zwei Elektronen gehören, wie dies übrigens auch STARK schon verlangt hatte (vgl. S. 89). Wenn durch „Aufrichtung" eines Valenzfeldes im Atom eine elektrische Spannung entsteht, so muß das Atom dadurch neutralisiert werden, daß das Gegenatom der Verbindung ihm ein Kraftfeld entgegengesetzten Potentials zuwendet. Jede „Valenz" besteht aus zwei Zweigen. In diesem Sinne ist das Wasserstoffmolekül H_2 durch das Symbol H=H auszudrücken; in ihm bedeutet ein Strich die vom Elektron des ersten Atoms ausgehende und im Kern des zweiten endende Kraftröhre, der zweite die vom Elektron des zweiten ausgehende und im Kern des ersten endende. Eine solche Doppelröhre entspricht also einem „Valenzstrich" der alten Theorie und kann gut durch einen solchen bezeichnet werden. In einer Beziehung ist jedoch die alte Schreibweise der Valenzstriche der neuen unterlegen: es ist nämlich nicht nötig, daß ein Atom von demselben Atom eine Kraftröhre empfängt, auf welches es die seine richtet. Es kann sehr wohl die fehlende Kraftröhre auch von einem dritten Atom erhalten, wie durch das Symbol des H_3



wiedergegeben wird. Die Verbindung H_3, die von THOMSON in gewissen elektrischen Feldern aufgefunden wurde, läßt sich nach der alten Annahme mit der Einwertigkeit des Wasserstoffs nicht vereinigen, nach der neuen sehr wohl[1]). Die Atome behalten also ihre alte Valenz, jedoch ist jede Valenz aus Wirkung und Gegenwirkung zusammengesetzt, die des Wasserstoffs also eine „Dyade", die des Sauerstoffs eine „Tetrade", die des Stickstoffs eine „Hexade" usw.

Ein Unterschied zwischen positiver und negativer Valenz stellt sich wie folgt dar. Im Wasserstoffatom geht die Kraftröhre von dem an der Oberfläche befindlichen Elektron zum positiven Kern des zweiten Atoms. Hierdurch hervorgerufene Valenzen bezeichnet THOMSON als positiv. Negative Valenz dagegen liegt vor, wenn die Kraftröhre zu einer an der Oberfläche liegenden positiven Stelle führt. Hat ein Atom z. B. sieben freie Außenelektronen, so besitzt es negative Valenz. Denn man kann sich hier ja den Ring mit sieben Elektronen dadurch starr gemacht denken, daß man ihm noch ein achtes Elektron einfügt, damit dies Elek-

[1]) Die gleiche Schlußfolgerung finden wir bei STARK, S. 89. Auch gibt THOMSON eine ähnliche, nur weniger ins einzelne gehende Formel für den Benzolring wie dieser. Ein nicht prinzipieller Unterschied besteht darin, daß STARK auf die Art der Herauswölbung der Kraftfelder noch größeren Wert legt als THOMSON.

tron aber haftet, muß man auch eine positive Ladung mit an der Stelle seines Eintritts annehmen, das Atom erhält also hier an seiner Oberfläche eine positive Stelle. Ein Atom mit sechs freien Elektronen muß demnach zwei positive Stellen an seiner Oberfläche besitzen. Die Summe der beweglichen Elektronen und der positiven Stellen ist also immer gleich acht, wenigstens solange die Zahl der festliegenden Elektronen vierzig nicht überschreitet. Valenz und Kontravalenz folgen aus der Abgabe- bzw. Aufnahmefähigkeit für Elektronen. Von ABEGGS Theorie der Valenz und Kontravalenz unterscheidet sich diejenige THOMSONS dadurch, daß niemals beide Arten der Valenz gleichzeitig an einem Atom beobachtbar sein können.

Schließlich kann man annehmen — und hierin findet sich völlige Übereinstimmung mit den späteren Theorien von KOSSEL und LEWIS —, daß die zwischen den Atomen herrschenden Kräfte groß genug werden können, um Elektronen von einem Atom auf das andere gänzlich herüberzuziehen. Werden aber soviel Elektronen vom positiven Atom auf das negative gezogen, als diesen zur Bildung eines Achterrings fehlen, so wird nunmehr der Ring des negativen Atoms starr, aber auch das positive, wenn es dem negativen äquivalent ist. Die Zahl der Kraftröhren ist dann halbiert, denn es bestehen nur noch diejenigen vom Elektron zum Kern des gleichen Atoms; die Bindungsstriche der alten Valenztheorie geben diese Linien vollkommen wieder.

Der Fall des gänzlichen Elektronenüberganges liegt, wie wir jetzt annehmen, in den Elektrovalenzverbindungen vor, der des gemeinsamen Festhaltens in den Kovalenzverbindungen. THOMSON hat diese beiden Möglichkeiten der Valenz in genialer Weise erkannt und die späteren Forschungen hierüber bilden einen Ausbau seiner Lehre. Wir werden sehen, daß er auch die dritte Art der Valenz, die Feldvalenz, richtig gewürdigt hat.

Eine Elektronenvalenztheorie von WILLIAM C. ARSEM[1]) sei hier nur erwähnt Sie führt über die Anschauungen von THOMSON, STARK u. a. nicht hinaus und die darin gemachte Annahme der Oszillation des Valenzelektrons zwischen den beiden Atomen, deren jedem es als integrierender Bestandteil angehört, wird von ARSEM nicht begründet.

SECHSTES KAPITEL

Die Elektrovalenz und die polare Bindung

Mit den Arbeiten von DRUDE, STARK, KAUFFMANN und besonders J. J. THOMSON war diejenige Periode der Valenzforschung zu einem Abschluß gebracht worden, welche die Ursache der Valenzbetätigung klarlegte. Das Atom ist ein Konglomerat verschiedener elektrischer Ladungen, deren Zahl und Anordnung seine Eigenschaften bedingen. Die Theorie vom elektrischen Ursprung der chemischen Beziehungen hatte gesiegt und auch die Valenz mußte auf Zahl und Art der elektrischen Kräfte zurückgeführt werden. Individuelle Eigenschaften der Materie verschiedenartiger Atome werden zwar nicht ausdrücklich bestritten, aber auch sie

[1]) J Am Soc. 36, 1657 (1914).

haben ihren Ursprung in der Zahl und Lagerung der elektrischen Einheiten, und die sich am stärksten auswirkende Individualeigenschaft, das Volumen, wird ebenfalls durch die Zahl der Partikeln und die relative und absolute Menge der beiden entgegengesetzten Ladungen maßgebend beeinflußt.

„Der rein elektrische Aufbau der Atome, auf den die physikalischen Mittel führen," sagt W. KOSSEL[1]), „hat für Kräfte fremder Natur keinen Raum und verschärft dabei durch seine Angaben über Gültigkeit der Elektrostatik, Elektronenzahl der Atome usw. die früher recht unbestimmten Gedanken über elektrische Valenzkräfte so, daß eine genauere Prüfung möglich wird. Diese Prüfung fällt... völlig zugunsten der elektrischen Natur der Valenzkräfte aus Es kann sich nur noch darum handeln, ob im einzelnen die Kräfte der elektrischen Atombestandteile, die zur Atombindung führen, rein elektrostatischer Natur sind, oder ob auch elektrodynamische (magnetische) Kräfte, also Kräfte bewegter Ladungen mit im Spiel sind. Von den BOHRschen Ansätzen aus ist zu erwarten, daß die letzteren gegen die elektrostatischen ganz zurücktreten, und es ist in der Tat bisher nicht nötig gewesen, auf sie einzugehen."

§ 27. Die drei Arten der Valenz. Aus THOMSONS Ausführungen ist zu folgern, wenn auch vielleicht von ihm noch nicht ganz klar ausgesprochen, daß die Teile der Materie in drei Arten zusammentreten können

Entweder treten Elektronen von einem Atom vollständig auf ein anderes über; es entsteht Elektrovalenz.

Oder es werden Elektronen von zwei Atomen gemeinsam festgehalten; es liegt Kovalenz (LANGMUIR) vor.

Oder die Verkettung erfolgt ohne starke Elektronenverschiebung mit Hilfe der in den Molekülen vorhandenen Kraftfelder (Molekülvalenz, Feldvalenz).

Treten Elektronen von einem elementaren Atom auf ein anderes über, so gewinnt das aufnehmende Atom elektronegativen, das abgebende elektropositiven Charakter. Die entstehenden Ionen haften auf Grund dieses elektrischen Gegensatzes aneinander. Sie haben entgegengesetzt polare Natur, weshalb man ihre Verbindung als heteropolar bezeichnet. Die in ihnen betätigte Valenz wird Elektrovalenz genannt.

Laßt dagegen das Atom A eines seiner Elektronen, ohne es loszulassen, auch zum Atom B hinwirken, während gleichzeitig B mit einem seiner von ihm festgehaltenen Elektronen auch A beeinflußt, so kann A ebensoviel Ladung von B empfangen, als es an B abgibt. Sein elektrisches Potential braucht also nicht verändert zu werden, die Einzelbestandteile geraten, im ganzen betrachtet, nicht in elektrischen Gegensatz zueinander. Man spricht dann von homoopolaren Verbindungen. Die in ihnen sich auswirkende Valenz wird Kovalenz genannt, weil sie von gemeinsam festgehaltenen Elektronen bewirkt wird

Während die Theorie der Kovalenz von GILBERT N. LEWIS[2]) entwickelt wurde, hat gleichzeitig W KOSSEL[3]) diejenige der Elektrovalenz in voller Ausführlichkeit behandelt und in einer gerade für den Chemiker besonders einleuchtenden Darstellungsart von zahlreichen Seiten beleuchtet KOSSELS Arbeit ist daher

[1]) Z Elektroch 26, 314 (1920). – [2]) „The Atom and the Molekule", J Am. Soc. 38, 762 (1916) – [3]) „Über Molekulbildung als Frage des Atombaus", Ann. Phys. (4) 49, 230 (1916).

von besonderem Einfluß auf die chemische Forschung der letzten Jahre geworden. Zwar sind ihre Gesichtspunkte von den THOMSONschen nicht wesentlich verschieden, doch wurde erst aus ihr erkennbar, wie reiche Früchte dessen Valenztheorie zu tragen vermochte.

Es wird sich daher empfehlen, auch auf solche Punkte der KOSSELschen Ausführungen einzugehen, die nach Darlegung der Schlüsse DRUDEs und THOMSONs nicht als besondere Fortschritte gewertet werden können, weil eben KOSSEL nur durch ihre Heranziehung ein abgerundetes Bild gewinnen konnte. Es soll dabei nicht jedesmal hervorgehoben werden, welche der KOSSELschen Schlüsse schon den älteren Autoren zu danken sind.

§ 28. Die Elektrovalenz in KOSSELS Darstellung. KOSSEL geht von der Annahme aus[1]), daß sich außerhalb des positiven Atomkerns soviel negative Elektronen befinden, wie der Atomnummer des Elementes entspricht. Von diesen scheinen maximal acht eine besondere Beweglichkeit zu besitzen und werden somit wohl an der Oberfläche des Elektronenhaufens sich befinden. Diese beweglichen Elektronen werden, wie schon STARK dies tat, als *Valenzelektronen* bezeichnet; ihnen verdankt das Element seine *Wertigkeit*. Da nun die Wertigkeit sich mit steigender Atomnummer in regelmäßigem Wechsel ändert, wie sich dies im „periodischen System“ der Elemente spiegelt, so werden wohl Konfigurationen der Oberfläche erreicht, in denen die Zahl der zur Valenzbetätigung fähigen Elektronen sich ebenso regelmäßig wiederholt, auch ein Zustand *mangelnder* Valenzbetätigung tritt periodisch bei den Edelgasen ein. In den ersten kleinen Perioden wiederholen sich nach je *acht* Stellen Elemente gleicher Maximalvalenz, die Oberflächenanordnung wird also nach Hinzufügung von je *acht Elektronen* wieder gleich. Auf das Atominnere braucht bei diesen Betrachtungen keine Rücksicht genommen zu werden, ein neu hinzutretendes Elektron gruppiert sich stets auf der *äußersten* Elektronenschale. Ist aber mit fortschreitender Atomnummer eine solche Achterschale vollendet, so muß sich ein weiter hinzutretendes Elektron auf einer weiter außen befindlichen Schale ansiedeln, die dann bei weiterem Anbau weiter ergänzt wird, bis sie *abermals* gefüllt ist und bei noch höherer Atomnummer zur inneren Schale wird.

Es fragt sich nun, in welcher Spalte des periodischen Systems diejenigen Elemente zu suchen sind, deren Atome die *volle* Achterschale aufweisen. Von den Alkalien kann man aus physikalischen Gründen annehmen, daß sie *ein* bewegliches Elektron besitzen; dann müssen aber die diesen *vorhergehenden* Elemente, die *Edelgase*, diejenigen sein, die *kein* freies Elektron in einer Außenschale haben. Den Halogenen, die vor den Edelgasen rangieren, müßte noch ein Elektron zur Füllung dieser Schale *fehlen*, sie müssen also in ihrer Außenschale deren sieben haben. Gerade sie haben in der Tat die größte Tendenz, sich einwertig negativ aufzuladen, d. h. ein Elektron in sich aufzunehmen.

Die Wertigkeit entspricht also derjenigen Anzahl von Elektronen, die entweder aufgenommen werden müssen, damit eine Achterschale zur Vollendung kommt, oder abzugeben sind, damit die nächst niedrigere Achterschale rein herausgeschält wird. Die abgebbaren Elektronen entsprechen an Zahl der Spaltennummer des periodischen

[1]) VAN DEN BROEK, Phys. Z. 14, 32 (1913).

Systems, in der sich das betreffende Element befindet, die Zahl der aufnehmbaren ist so beschaffen, daß sie die der abgebbaren zu 8 ergänzt, entsprechend den acht Spalten des Systems. Es haben daher z. B die Erdalkalien zwei *abgebbare* Elektronen, sie können aber auch deren sechs *aufnehmen*, Stickstoff und Phosphor können fünf *abgeben* oder drei *aufnehmen* usw., entsprechend folgendem Schema, das an dasjenige von Abegg und Bodländer für die Valenzen und Kontravalenzen (S. 59) erinnert:

Gruppe	I (Li)	II (Be)	III (B)	IV (C)	V (N)	VI (O)	VII (F)	VIII (Ne)
+-Valenzen (abgebbare Elektronen) .	1	2	3	4	5	6	7	8
−-Valenzen (aufnehmbare Elektronen).	7	6	5	4	3	2	1	0

Die *Betätigung der Valenz* erfolgt nun dadurch, daß bei Zusammentreffen mehrerer Atome, deren jedes die Tendenz zur Aufnahme bzw. Abgabe von Elektronen besitzt, diese Änderung so erfolgt, daß möglichst nach allen Seiten hin Achterschalen gebildet werden, wie dies bereits Thomson dargelegt hatte (S 92). Wenn ein Element der Gruppe I (einwertig positiv) einem Atom der Gruppe VII (einwertig negativ) sein „Valenzelektron“ abgibt, so besitzen nun beide Atome volle Achterschalen. Wenn ein Atom der Gruppe II ein Elektron etwa an ein Atom der Gruppe VII abgibt, so hat zwar letzteres seine Achterschale voll ergänzt, das erstere hat aber noch ein überschüssiges Elektron Es wird daher noch einem *zweiten* Atom der Gruppe VII ein Elektron ablassen können, bevor es selbst kein verfügbares mehr enthält, es wird im ganzen *zwei* Valenzen haben und der Verbindungstypus $\overset{II\,I}{MX_2}$ wird diesem Ausgleichzustand entsprechen. Findet aber das Atom der Gruppe II ein solches der Gruppe VI vor, d. h. eines, dem noch *zwei* Elektronen fehlen, so wird es bereits *ein* Atom von VI befriedigen können, es wird eine Verbindung vom Typus $\overset{II\,II}{MX}$ entstehen. Weiterhin wird z. B. ein Element der Gruppe V, das *drei* Elektronen zu seiner Ergänzung braucht, diese etwa von drei Atomen der Gruppe I (Typus $\overset{III\,I}{MX_3}$, z. B. NH_3) beziehen können, oder auch etwa von einem einzigen Atom der Gruppe III (Typus $\overset{III\,III}{MX}$, z. B. AlN).

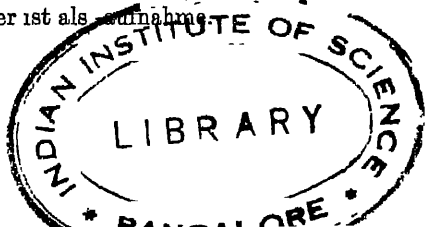
Die durch diesen Elektronenausgleich entstehenden Atomderivate mit voller Achterschale sind elektrisch gesättigt, die Atome der aktivsten Elemente streben also, um einander zu binden, Formen an, in denen sie den trägsten Elementen, den Edelgasen, ähnlich sind. Jedoch sind die Gebilde mit aufgefüllter Achterschale andererseits imstande, wieder so viel Elektronen abzugeben, wie sie aufgenommen hatten, wenn man sie von ihrem Partner trennt. Im gesättigten Zustande entsprechen sie den *Ionen*, sei es, daß sie im Kristall neben ihrem Gegenion liegen, sei es, daß sie sich unter dem Einfluß eines starken Dielektrikums, in Lösung, von ihm trennen können. Die Wertigkeit des Ions entspricht also der Elektronenzahl, die von ihm abzugeben bzw. aufzunehmen ist, damit wieder die Konfiguration des Atoms erreicht wird, d h ein äußerer Elektronenmantel aus so vielen Bestandteilen, als der Gruppennummer des periodischen Systems entspricht

Der chemische Charakter eines Elementes wird also ganz wesentlich mitbestimmt durch die Zahl seiner Außenelektronen. Man kann nun die Frage aufwerfen, ob nicht Radikale, welche in Summierung der Außenelektronen ihrer Bausteine die gleiche Zahl aufweisen, wie ein einheitliches Element, mit diesem Element Ähnlichkeit haben werden. Dies ist in der Tat der Fall. LOTHAR BIRKENBACH und KARL KELLERMANN[1]) machen darauf aufmerksam, daß Atomgruppen, die die chemischen Eigenschaften eines Elementes besitzen, eine Summe von Außenelektronen haben, die nach Subtraktion von acht oder eines Multiplums von acht eine Elektronenzahl läßt, die der des Vergleichselementes gleich ist So ist die Außenelektronenzahl der Atomsumme in den „Pseudohalogenen" (OCN, CNS, CNSe, CNTe, N_3, CN) gleich n8 + 7, wie auch die Zahl der Außenelektronen der wahren Halogene 7 beträgt. Im Azidrest N_3 z. B. hat jedes Stickstoffatom 5 Außenelektronen, alle drei zusammen also 15 = 8 + 7; im CNO-Rest ist die Elektronenzahl gleich 4 + 5 + 6 = 15, d. h. abermals gleich 8 + 7. Diese Regel wird eigentlich von der LEWIS-LANGMUIRschen Theorie gefordert, denn damit diese Gruppen einwertig und negativ sind, muß eines der in ihnen vorhandenen Oktetts ein Elektron zu wenig haben. Es ist also verständlich, daß alle Pseudohalogene die Außenelektronenzahl n8 + 7 besitzen müssen, es ist aber nicht notwendig, daß alle Atomgruppen, die eine solche Elektronenzahl haben, auch die Eigenschaften von Pseudohalogenen besitzen müssen, wenn dies auch sehr oft der Fall sein wird. So ist z. B. das Radikal K·O– kein Pseudohalogen, wenn es auch die Wertigkeit eines Halogens besitzt. –

Die Ergänzungsfähigkeit der Elektronenmantel zu Achtergebilden gilt indessen nur für die kurzen Perioden des Systems der Elemente. Bei den langen Perioden treten, wie KOSSEL feststellt, Störungen im Verhalten der Valenzzahlen auf, die sich durch Einführung von „Nebengruppen" nur umschreiben, nicht erklaren lassen. So sollte das Chrom, wenn die Verhältnisse gleich wären wie vorher, eine Verbindung CrH_2 bilden; das Kupfer sollte ausschließlich einwertig sein usw. Nur diejenigen Elemente, deren Atomnummer in der naheren Umgebung der eines Edelgases steht, haben auch hier ihren sehr ausgeprägten Valenzcharakter. Diese scharfe Ausprägung hangt nicht, wie ABEGG meinte, mit der Niedrigkeit der Valenzzahl zusammen, denn die in den Nebengruppen befindlichen niederwertigen Elemente zeigen sie nicht, sondern eben mit der Stellung am Anfang oder Ende der Gesamtperiode. In den Mitten der großen Perioden werden die Verhältnisse verschwommen; so ist z. B. Mangan noch positiv siebenwertig, aber durchaus nicht negativ einwertig (es gibt kein MnH). Die Elektronenkonfiguration des Mangans entspricht also wohl nicht der des Chlors, wie ja auch das auf das Mn folgende Fe kein träges Element ist. Offenbar ist dem Mangan durch Addition eines weiteren Elektrons nicht besonders gedient, eine Ergänzung seines Elektronenmantels auf acht genügt hier nicht zur Sättigung. Immerhin ist zu bemerken, daß nach dem anomalen Verhalten der Eisengruppe doch vom Kupfer bzw. Zink an wieder ein regelmäßiges Ansteigen der positiven und Abfallen der negativen Wertigkeit eintritt. Entschiedenheit des Valenzcharakters aber findet sich immer am meisten in der Nähe der Edelgase, und da überwiegend negativer Valenzcharakter stets nur kurz vor den Edelgasen auftritt, so ist dieser immer entschieden und nicht so unscharf wie oft der positive. Es ist aber interessant, daß die Zahl der Elemente mit positivem Charakter diejenige mit negativem recht erheblich überwiegt, daß also Elektronenabgabe doch wohl leichter ist als Aufnahme.

[1]) Ber. 58, 2380 (1925).

7*



Die neuerdings von BOHR, STONER, MAIN-SMITH, MCLENNAN und anderen vorgenommene Unterteilung der Elektronen gleicher Quantenzahl in Untergruppen hat C. D NIVEN[1]) veranlaßt, die Struktur solcher Molekule, deren Atome ihre Außenelektronen nicht gegenseitig auf Edelgasform abrunden konnen, weil sie zu viel oder zu wenig davon haben, durch Ergänzung wenigstens gewisser Untergruppen zu deuten. Es sei dies an wenigen Beispielen ausgeführt:

Bei den Elementen der ersten Wagerechten des periodischen Systems zeigt die zweiquantige (L-) Bahn nach MCLENNAN folgende Elektronenbesetzung auf der 2_1- bzw. 2_2-Bahn:

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
2_1	1	2	2	2	2	2	2	2
2_2	–	–	1	2	3	4	5	6

Die Konstitution des Stickstoffmolekuls N_2 wird nun so gedacht, daß das eine N-Atom seine drei 2_2-Elektronen der 2_2-Bahn des anderen Stickstoffatoms eingegliedert hat, wodurch diese auf die 6-Zahl gebracht wird. Im Kohlenoxyd CO hat der Sauerstoff durch seine vier 2_2-Elektronen ebenfalls die 2_2-Elektronen des Kohlenstoffs zur Sechszahl ergänzt. Diesen einfachen Fällen stehen aber sehr zahlreiche andere gegenuber, bei denen die Elektronenverschiebung zu weniger glaubhaften Gebilden fuhrt So soll im Fluormolekul F_2 durch Übertragung der funf 2_2-Elektronen auf das andere Atom dort eine 2_2-Schale mit zehn Elektronen entstanden sein Beim Sauerstoffmolekul sollen von den vier 2_2-Elektronen nur zwei auf das andere Atom übergehen, um dort eine sechsfach besetzte 2_2-Bahn zu erzielen, wahrend deren zwei auf dem ersten Atom zurückbleiben. Diese Annahmen erscheinen sehr willkurlich, es sind Rechenmethoden, mit denen sich fast alles Gewunschte herausrechnen läßt Bei komplizierteren Verbindungen werden die Hypothesen noch gewagter. Es soll nicht auf sie eingegangen werden, zumal die chemischen Tatsachen nicht mit genügender Sicherheit beherrscht werden. NIVENS Annahme erklart nicht die unpolare Natur solcher, doch durch Elektronenübergang entstandener Molekule. Vor der im nächsten Kapitel gegebenen Deutung solcher Kórper als „Kovalenzverbindungen" hat sie keinen Vorteil.

§ 29. **Zur Lokalisierung der Valenz.** Bei KOSSELS Auffassung der Beziehung zwischen Elektronenzahl und Hauptvalenzzahl ergibt sich eine vóllige Identitat der beiden Begriffe. Es wäre daher zunachstliegend, die Stellen, an denen die Valenzkraft ansetzt, auf diejenigen Stellen zu lokalisieren, an denen sich die Valenzelektronen befinden. Zum mindesten kónnte man sie mit STARK, wenn nicht mit dem Einzelelektron, so mit dessen ruhend gedachter Auswirkungsstelle auf dem Restatom in Beziehung setzen. KOSSEL halt dies aber fur durchaus unzulassig. Bei ihm spielt, im Gegensatz zu STARK, die Atomform, besser gesagt der Atomumriß keine Rolle für den elektrochemischen Gegensatz, sondern dieser geht auf den Atominhalt zuruck[2])

[1]) Phil. Mag (7) 3, 1314 (1927).

[2]) Ein anderer Unterschied der STARKschen Auffassung der Valenz durch Elektronenbildung von der KOSSELschen besteht darin, daß nach KOSSEL jede Wertigkeitseinheit dem Funktionieren von einem Valenzelektron zu danken ist, wahrend nach STARK deren zwei fur jede Wertigkeitsbetatigung in Frage kommen, denn nach seiner Auffassung tragt jedes der reagierenden Atome ein (oder mehrere) Valenzelektronen, die jeweilen die Bindung zum Nachbaratom ubermitteln. Nach KOSSEL aber braucht nur eines der reagierenden Atome ein bindungsvermittelndes Elektron zu besitzen, wenn das andere den entsprechenden Mangel an solchen zeigt Beide Theorien sind insofern unitarisch, als stets negative Elektronen die Bindung

Die Auffassung des elektrochemischen Wirkungsfeldes des Atoms als einer Einheit führt Kossel dazu, sich der alten Wernerschen Anschauung anzuschließen, die eine Lokalisierung der Valenzkräfte an bestimmten Stellen des Atoms leugnet und diese Kräfte als vom Mittelpunkte des Atoms aus wirkend ansieht. Besonders bei den heteropolaren Verbindungen genügt seiner Meinung nach die Tatsache der Aufladung, unabhängig von der Stelle einer solchen, zur Erklärung der Molekülbildung vollkommen.

Dadurch bricht Kossel mit der Auffassung, daß die Valenzen durch raumgebundene Einzelkräfte bedingt sind, indem er sich die Wurzeln der Valenz im Innern des Atoms auf einen Punkt lokalisiert denkt. Es wird also die Anatomie des Atoms, im Gegensatz zu Stark und besonders Thomson, von Kossel nicht mehr berücksichtigt, sondern er prüft nur die Summe der elektrostatischen Wirkungen der Atomeinzelteile, die er sich als im Atommittelpunkt bestehend denkt, auf ihre Wirkung. Die Kräfte, die von den aufgeladenen Atomen ausgeübt werden, nimmt er als „Zentralkräfte" im Sinne makroskopischer Elektrostatik. Er verzichtet auf alle Annahmen bezüglich Form der Atome und Natur der sie zusammenhaltenden Kräfte, d. h. auf die spezielle Geographie des Atoms, was ihm um so erlaubter erscheint, als mit der anerkannten Rotation der Elektronen das Hervortreten diskreter Valenzpunkte an der Atomoberfläche erschwert ist.

Nimmt man die gewohnte Elektrostatik im Atom noch als gültig an, so darf man mit den gewohnten Feldkräften an die Betrachtung der Atomteile herangehen. „Das heißt, daß jede Ladung auf jede andere einwirkt. Es werden zwar Ladungen, die einander besonders nahestehen, einander mit besonders starken Kräften fassen, jede von ihnen wird aber auch auf jede andere wirken, die weiter von ihr entfernt ist. Mit anderen Worten, es ist dann nicht möglich, zwischen zwei Einzelregionen zweier Atome eine ausschließliche Bindung anzunehmen, die Feldtheorie schließt Einzelkräfte aus. Bevor die Elektrostatik als für die Atomdimensionen gültig erwiesen war, konnte man etwa daran denken, das Elektron als Träger einer einzelnen, unteilbaren „Kraftlinie" vorzustellen, die das physikalische Substrat eines Valenzstriches sein möchte. Seit wir anzunehmen haben, daß die einzelnen Elektronen Keplersche Ellipsen um den Kern beschreiben können, ist etwas Derartiges ohne besondere künstliche Annahmen nicht mehr zu halten." Man kann sich die Resultante der elektrischen Einheiten im Mittelpunkte des Atoms als die Ursache aller Valenzwirkung vorstellen und ist so von örtlichen Valenzpunkten ganz befreit. Die „Striche" der Valenzformeln erhalten einen reinen Zahlencharakter ohne besondere örtliche Bedeutung. Die Valenz braucht nicht durch Einzelkräfte hervorgerufen zu werden gedacht, sondern entspricht dem Gleichgewicht, das die Elektronenkräfte aufeinander ausüben und von der positiven Ladung her erfahren

Besonders durch die Auswirkung der Kohlenstoffchemie war man dazu gekommen, die Valenzzahl als eine Zahl einzelner, bestimmter Kraftwirkungen anzusehen. Aber gerade die Kohlenstoffchemie, die sich auf die Vorstellung der Valenz als Einzelkraft stützt, ist für die Betrachtung der Valenzvorstellungen auf elektrischer

vermitteln. Beide Theorien können aber sehr wohl nebeneinander bestehen, wenn man sie auf verschiedene Verbindungsklassen anwendet, nämlich die Kosselsche auf die elektrovalenten, die Starksche auf die kovalenten Moleküle.

Grundlage am allerungünstigsten, da die typische polare Gleichgültigkeit des Kohlenstoffs ein schweres Hindernis für die Erkennung der elektrischen Eigenschaften ist, ein undurchsichtiger Extremfall, der auch heute noch nicht völlig geklärt ist.

Diese Ansicht KOSSELS, daß die Valenzkräfte nicht lokalisiert gedacht werden dürfen, ist nicht ohne Widerspruch geblieben[1]). Die optischen Isomerien erklären sich schwierig, wenn den um das Zentralatom gelagerten Atomen nicht bestimmte Ansatzstellen zukommen. Wenn die erstmalige Lagerung selbst auch ohne solche gedacht werden kann, so ist der Grund für die Festhaltung in einmal gegebener Stellung nicht ganz ersichtlich, da ja die Atome um das Valenzzentrum herumrollen können. Noch schwerer ist der Einwand, daß gewisse Moleküle sicher geknickte Form besitzen. Selbst vom Molekül des Wassers weiß man aus verschiedenen Gründen, daß es nicht gestreckte, sondern dreieckartige Form besitzt; nach KOSSEL aber sollten sich die beiden Wasserstoffatome in eine Lage begeben, in der sie möglichst weit voneinander entfernt sind, da sie gleichnamig geladen sind. Für rohere Betrachtung wird man gewiß mit der Benutzung der Wirkungsresultante der valenzbedingenden Kräfte auskommen, aber es liegt doch wohl darin eine Vergröberung der in Wahrheit feineren Verhältnisse Nur bei den Edelgasen kann das Atom als nahezu kugelförmig gedacht werden. In den Elementen mit leichter beweglichen Außenelektronen besitzt die Atomhülle eine von der Kugelgestalt abweichende Form, bei der der Wirkungsschwerpunkt nicht in der Mitte liegen muß. Die einzelnen Oberflächensegmente haben daher verschiedenes Potential und die Wirkung des ganzen Atoms nach außen ist gerichtet.

Als einen Hauptgrund gegen die Einzelkrafttheorie der Valenz gab seinerzeit WERNER[2]) an, daß sie bestimmte Vorstellungen über Bau und Gestalt der Einzelatome haben müsse. Dies kann aber nicht als eine Schwäche der Einzelkrafttheorie anerkannt werden, denn sicherlich muß der Unterschied z B. von Na- und S-Atomen, der sich ja auch in der Valenz derselben äußert, im Bau dieser Atome begründet sein. Es wird daher eine Theorie, die von bestimmten und wahrscheinlichen Vorstellungen über den Atombau ausgeht, einer anderen vorzuziehen sein, die sich um die Atomkonstitution überhaupt nicht kümmert Solche Atommodelle zu konstruieren scheint jetzt nicht mehr unmöglich

Wenn die Affinität eine vom Atomzentrum nach allen Richtungen hin wirkende Kraft ist, so läßt sich, meint E. KOHLWEILER[3]), nicht verstehen, warum sie bei den Natriumatomen doch nur nach einer Richtung hin wirkt, bei den Calciumatomen nach zwei, bei den Aluminiumatomen nach drei usw. Auch die Tatsache des Valenzwechsels spricht zugunsten von Valenzeinzelkräften; die WERNERsche Anschauung erklärt nicht, warum die Valenzrichtungen z B beim Platin bald zwei, bald vier „Strahlen" bilden, warum JF_5 existiert, aber kein KNa_5, warum SO_2 existiert, aber kein $CaMg_2$. Weiterhin gibt die WERNERsche Annahme zweier Arten von Hauptvalenzbindungen Angriffspunkte. Eine Art soll durch Elektronenwanderung vom positiven zum negativen Molekülteil ermöglicht sein (WERNER, S. 72), die andere durch Herausdrängen von Atomen in eine äußere Sphäre (WERNER, S. 49/50) Beispiele für beide Arten sind $CaCl_2$ bzw. $[PtCl_2(NH_3)_2]Cl_2$. Ferner erklärt die WERNERsche Hypothese, so wendet KOHLWEILER ein, weder die Ursache des elektrochemischen Charakters der Elemente noch die Möglichkeit des Wechsels der elektrochemischen Funktion, z B. nicht, warum im HCl das einwertige Chlor

[1]) Vgl. die Diskussion zu einem Vortrage KOSSELS, Z Elektroch. 26, 503 (1920) — [2]) Moderne Anschauungen 3. Aufl, 44. — [3]) Z. phys Ch 93, 113 (1919)

ein Elektron aufnimmt, im HOCl aber eines abgibt. Schließlich ist es nach WERNERS Auffassung der Valenzwirkung nicht verständlich, warum Verbindungen wie NaCl, $PtCl_2$, CaS nicht wenigstens koordinativ in höchstem Grade ungesättigt sind. Hierbei spielen doch eben wohl Valenzeinzelkräfte eine Rolle, die WERNER leugnet (KOHLWEILER)

Die ganze Frage wird S 152 dahin entschieden werden, daß in der Tat für polare Verbindungen besondere Richtungen der Valenz nicht hervortreten, daß sie aber für unpolare erforderlich sind. Optische Isomerien zeigen sich nur bei unpolarer Bindung und das geknickte Wassermolekül enthält keine Elektrovalenz.

§ 30. Valenz und Ionisierbarkeit. Voraussetzung der KOSSELschen Anschauungen ist, daß die Valenzverbindung entschieden polaren Charakter besitzen muß; wird sie als durch Übertritt von Elektronen aus einem Atom in ein anderes entstehend gedacht, so ist eine andere Auffassung ja gar nicht möglich. Doch sind Abstufungen im Grade der Polarität denkbar. Wird ein Elektron von einem Atom völlig in ein anderes übergeführt, so entstehen ausgesprochen heteropolare Verbindungen, führt die Elektronenverteilung nicht zur völligen Zuordnung des Elektrons zu einem bestimmten Atom, so entstehen mehr oder weniger homoopolare Verbindungen im Sinne ABEGGS (S. 60), äußerst wenig polar sind z. B. die polyatomaren Elemente, wie H_2, N_2, Cl_2, O_2. —

Die Elektronen sind, gemäß dem BOHRschen Atommodell, als um so leichter ablösbar anzunehmen, je weiter sie vom Kern entfernt liegen; diejenigen auf der äußersten Schale bilden die „Valenzelektronen“ Da die Zahl der Kernladungen mit zunehmender Atomnummer wächst, die Elektronen aber innerhalb der gleichen Wagerechten des periodischen Systems annähernd gleiche Abstände vom Kern besitzen, so nimmt ihre Ablösbarkeit mit steigender Gruppennummer ab. Die positive Wertigkeit tritt also mehr zurück, die negative, die auf Ergänzung des Elektronenringes dringt, nimmt dagegen zu. Das Edelgasatom bildet das Extrem der Stabilität Dagegen sind, wie schon BOHR betont hat, die Elektronen entsprechender Elemente um so leichter ablösbar, je mehr innere Ringe schon vorhanden sind, daher steigt die Neigung zur Betätigung positiver Valenz mit steigender Zahl der Schalen, bei sonst analogen Elementen sind die positivsten diejenigen mit höchster Atomnummer.

Die heteropolaren, d. h. elektrovalenten Verbindungen sind „starke“ Ionenbildner. Sie sind in Lösung weitgehend in ihre Ionen dissoziiert; in ihnen besteht also ein schwacher Zusammenhang der heteropolaren Teile des Moleküls. Da nun die Wertigkeit die Ladung der Teilnehmer bedingt, so muß nach W. KOSSEL die Wertigkeit auch mit der Ionenbildungsfähigkeit in Zusammenhang stehen. In der Tat sind die Salze einwertiger Metalle zur elektrolytischen Spaltung am meisten befähigt, die der zweiwertigen sind bedeutend weniger dissoziiert, und je höher die Wertigkeit ansteigt, um so geringer wird die Fähigkeit elektrolytischer Spaltung, um so enger die innere Bindung. Man sieht dies an den Wasserstoffverbindungen:



H_3N H_2O HF
H_3P H_2S HCl:

Die Ionenspaltung ist am stärksten bei den Halogenwasserstoffen, wo das Wasserstoffatom von einem nur einwertigen Element gebunden ist. Beim Wasser

haben wir nur noch geringe Spaltung in H-Ionen, und beim **Ammoniak** tritt solche gar nicht mehr auf, vielmehr ist der Stickstoff infolge seiner hohen Wertigkeit sogar noch imstande, H-Ionen des Wassers zu ketten:

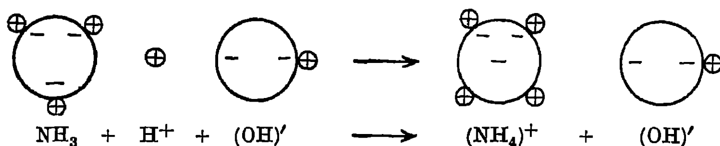


Fig. 21. Ammoniumbildung aus Ammoniak

Das positive Wasserstoffion wird von dem dreifach negativen Stickstoff stärker angezogen, als von dem zweifach negativen Sauerstoff, obwohl die am Stickstoff befindlichen H-Ionen auf das neue H-Ion abstoßend wirken müssen; wenigstens **einige** NH_4-Ionen werden sich bilden, gemäß dem Gleichgewicht der elektrostatischen Anziehungskräfte. Daß die entstehende NH_4-Gruppe eine einwertig positive Ladung tragen muß, ist hiernach klar; es wird aber auch verständlich, daß sie **ohne** diese Überschußladung (als freies NH_4) nicht bestehen kann, denn dann würde ja die anziehende Kraft gegenüber dem H-Ion nicht mehr vorhanden sein Aus dem gleichen Grunde existiert zwar NH_4Cl, weil das Wasserstoffatom des HCl einen positiven Pol darstellt, aber es gibt kein Anlagerungsprodukt von H_2 an NH_3, weil im H_2 kein Wasserstoffatom ausgesprochen positiv ist. Auch die „Nebenvalenz" beruht hier also auf polarer Grundlage.

Man sollte nun erwarten, daß CH_4 erst recht imstande sei, H-Ionen anzulagern, wenn dies nicht geschieht, so rührt dies nach KOSSEL daher, daß mit der Zahl vier eben die „koordinative Sättigung" des Kohlenstoffs erreicht ist, die elektrostatische Anziehung findet also eine Grenze durch **räumliche** Verhältnisse. Dagegen wird das **Wasser** selbst noch imstande sein, ein Wasserstoff-Ion zu addieren·

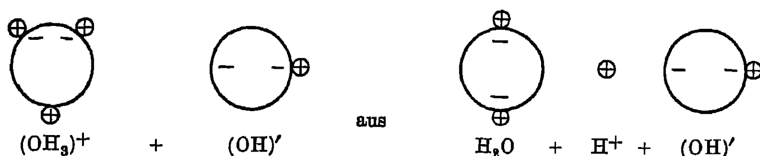


Fig. 22. Addition von Wasser an das H˙-Ion

wie ja das Vorkommen von OH_3-Ionen verschiedentlich bewiesen werden kann; wenn es keinen großen Umfang annimmt, so rührt dies von der geringen Ladungszahl des Sauerstoffs her. Die Anlagerung muß weniger Energie liefern, als die Ablösung verbrauchte Die starke **Dissoziation** des Halogenwasserstoffs erklärt sich nun dadurch, daß die Anziehung der einwertigen Halogene auf den Wasserstoff in gleicher Weise geringer ist als die des Sauerstoffs im Wasser, wie die des Wasserstoffs im Wasser geringer ist als im NH_3. Es wird also Tendenz zur Bildung von $OH_3^{\cdot}$ bestehen, wie solche von $NH_4^{\cdot}$ bestand, und die übrigbleibenden Cl'-Ionen werden ihrerseits Komplexe mit Wasser zu bilden vermögen. So ist also die Ionisation in erster Linie nicht der Zerfallsfähigkeit der HCl zu danken, sondern der Bildungs-

fähigkeit der $OH_3^{\cdot}$ bzw. $Cl(H_2O)'$. Über die Folgerungen bezüglich der Valenz in dissozierbaren Komplexverbindungen vgl. S. 257.

§ 31. Bedeutung des Ionenradius. — Zunehmender Ionenradius muß bei gleichbleibender Ladung die Valenzbetätigung erschweren, da die elektrostatische Anziehung durch Vergrößerung der Entfernung schwächer wird. Daher fällt die Ablösungsarbeit in der Reihe C → N → O → F, ebenso wie auch in den Senkrechten des periodischen Systems, z. B. in F → Cl → Br → J. Hierdurch werden die Wirkungen der Ladung, etwa in der Reihe N → O → F, noch verstärkt, und es erklärt sich, daß AsH_3 bzw. SbH_3 weniger basisch wirkt als NH_3, sowie daß H_2S saurer ist als H_2O, denn vom voluminösen S löst sich H leichter ab als vom kleinen O. Die außerordentliche Bedeutung des Volumens für die Valenz wird noch vielfach zu besprechen sein.

§ 32. Anfechtbare, neuere Theorien. Infolge der allgemeinen Anerkennung, welche die Theorie der Elektrovalenz von KOSSEL gefunden hat, scheint es in Deutschland während einiger Jahre fast verkannt worden zu sein, daß sie nur auf die Verbindungen mit Elektrovalenz anwendbar ist bzw. daß es auch Verbindungen gibt, bei denen die Valenz von anderer Art ist. KOSSEL selbst hat hierauf sehr wohl aufmerksam gemacht, und W. NERNST glaubte an eine geringere Bedeutung der KOSSELschen Theorie, eben weil sie große Verbindungsklassen nicht aufklärt. Das umgekehrte Schauspiel hat sich inzwischen in den angelsächsischen Ländern abgespielt. In Amerika und England fand die Theorie von LEWIS großen Anklang [illegible] die für Kovalenzverbindungen das leistet, was die KOSS[illegible] valenzverbindungen. Man hat nun dort das überwiegend[illegible] Kovalenzverbindungen geworfen und deren Theorie in ausgezeichnet[illegible] vollkommnet. Überall aber trat in dieser Periode die Theorie von der Feldvalenz in den Hintergrund. Verschwunden ist sie inzwischen nicht, und in Deutschland erschienen im Jahre 1919 umfangreiche Arbeiten einer Reihe von Autoren, die mehr oder weniger bewußt die Auffassungen STARKS in veränderter Form mit denen KOSSELS zu verknüpfen versuchten. Glücklich waren alle diese Versuche nicht, schon deshalb, weil sich die Autoren nicht darüber klar waren, daß man zwischen verschiedenen Arten von Valenz zu unterscheiden habe. Zum Teil sind diese Theorien sehr phantastisch und ihre Grundlagen unbewiesen. Im folgenden werden fünf dieser Theorien dargelegt, die von LACOMBLÉ, TEUDT, HENSTOCK, KOHLWEILER und ODDO.

Unter Annahme der Elektronenverteilung im Atom bzw. Molekül, wie sie den KOSSELschen Ausführungen zugrunde liegt, jedoch unter gleichzeitiger Adoption der STARKschen Hypothese über die Bindung durch Kraftfelder gibt A. E. LACOMBLÉ[1]) „Grundlinien einer Valenztheorie“, die nicht ohne Interesse erscheinen, wenn sie auch in mancher Beziehung anfechtbar sind. Er teilt den Raum des Atoms in zwei Bezirke, der innere stellt eine Kugel dar, die den Atomkern als Mittelpunkt hat und deren Oberfläche von derjenigen Elektronenschale gebildet wird, welche innerhalb der Valenzelektronen liegt. Dieser Bezirk besitzt natürlich eine positive Ladung, deren Größe der Summe der negativen Ladung der Valenzelektronen entspricht und die unverlagerbar auf der Oberfläche dieser inneren Sphäre gleichförmig lokalisiert gedacht wird. Den äußeren Bezirk bilden die Valenzelektronen. Sie mögen einen Augenblick als stillstehend

---

[1]) Z. phys. Ch. 93, 257 (1919).

betrachtet werden, derart, daß sie wegen ihrer gegenseitigen Abstoßung moglichst weit voneinander entfernt sind Es besteht dann ein Kraftfeld zwischen dem inneren und äußeren Bezirk, dessen Kraftlinien kurz und gestreckt sind an den Stellen, die den einzelnen Valenzelektronen gegenuberstehen, dagegen lang und gebogen an den Stellen, die von den Valenzelektronen weiter entfernt sind. Sie verlaufen naturlich von allen Punkten des inneren Bezirkes auf die Valenzelektronen hin. Im Hinblick auf die KOSSELschen Anschauungen ist es sinngemäß, die Kugeloberfläche in acht Segmente einzuteilen

Die Bildung einer chemischen Verbindung stellt sich LACOMBLÉ, wie STARK, in der Weise vor, daß gebogene Kraftlinien eines Atoms vom Elektron abreißen und an das Elektron eines anderen Atoms anknüpfen Die gegenseitige Bindung wird also durch mindestens zwei Elektronen hergestellt.

Es sei nun N die Zahl der Kraftlinien, die von einem positiven Kugelsegment ($^1/_8$ der Kugel) zu einem Elektron hin laufen. A sei die Gruppennummer des periodischen Systems. Da die Zahl der Valenzelektronen ebenfalls gleich A ist, so gehen von der Oberflache $N \cdot \frac{A}{8}$ Kraftlinien zu Elektronen hin. Dieser Betrag ist also z. B. fur Li = $^1/_8$, fur F = $^7/_8$.

Die zum Segment jedes Elektrons gehörigen Kraftlinien sind durch das Elektron so fest gekettet, daß sie nicht zu einem anderen Atom übergreifen konnen; sie sind also „unersetzbar“. Die von anderen Segmenten zum Elektron hinführenden, gebogenen Kraftlinien sind dagegen durch hinzutretende Fremdatome kettbar, „ersetzbar“ Das Verhältnis der Segmente, welche unersetzbare Kraftlinien besitzen, zur Gesamtzahl 8 der Segmente werde mit D bezeichnet (Oberflächendichte unersetzbarer Kraftlinien auf dem Gesamtatom).

Im Lithiumfluorid z B. beträgt D fur Li $^1/_8$, für F $^7/_8$. Die übrigen $^7/_8$ Kraftlinien, die vom positiven Teil des Lithiumatoms ausgehen, werden den Elektronen des F-Atoms zustreben, daher ist das Lithiumelektron sehr stark an den Fluorkern gebunden; dagegen sind die von den anderen Stellen des Lithiumatoms ausgehenden Kraftlinien stark gebogen, können leicht gebrochen werden, z B. durch Anlagerung von Wassermolekulen, so daß leicht Ionisation eintritt. Verbindet man aber mit dem Li-Atom ein solches von hoherer Wertigkeit als Fluor, so wird die Zahl der gebogenen Kraftlinien geringer, die Verbindung fester. Die E(lektronen)-Bindung geschieht also auf mindest gestreute, kräftigste Weise, die K(ern)-Bindung ist weniger fest. Die Zahl der E-Bindungen kann hochstens der Zahl der Valenzelektronen entsprechen, die der K-Bindungen wird wohl hochstens 8 − A sein, da die Elektronen des neuen Atoms sich der Oberfläche des bindenden ungefahr ebenso einfugen werden wie seine eigenen

In den tieferen Reihen des periodischen Systems ist die Atomoberflache großer, der Teil, welcher unersetzbare Kraftlinien zu einem Elektron sendet, ist also wohl kleiner als $^1/_8$ der Atomoberfläche, auch ist die Oberflächendichte der Kraftlinien geringer. Es werden daher Kernbindungen weniger fest sein als in den oberen Reihen, dagegen wird die Neigung zur Bindung fremder Elektronen, also auch zur Dissoziation zunehmen, was ja auch den Tatsachen entspricht

Da die Elemente der Nebengruppen nicht diejenigen Valenzeigenschaften besitzen, die erforderlich waren, wenn man alle Elektronen ihrer äußeren Schalen als Valenzelektronen betrachten müßte, so nimmt LACOMBLÉ an, daß ein Teil dieser Elektronen bei Anlagerung neuer unter Spaltung des Ringes in mehrere Teile angelagert oder in innere Schalen des Atoms zuruckgedrückt werden können. Es vermehren sich also die Ringe oder es vergroßern sich die inneren Schalen, während die Zahl der wahren Valenzelektronen beschrankt bleibt Letztere Auffassung ist ja, in etwas anderer Form, neuerdings besonders von BOHR vertreten worden Wird ein Metall überraschenderweise nullwertig (passiv), so sei dies auf das Auftreten der isomeren Atomform mit anderer Lagerung der Elektronen zuruckzufuhren

Eine Anwendung seiner Theorie gibt LACOMBLÉ bei Betrachtung der Stabilitat von Molekülen polyatomarer Elemente. Bei solcher Molekulbildung aus gleichartigen Atomen, bei denen also alle Pole gleich sind, gibt es drei Moglichkeiten

1 $D > {}^1/_2$. Hier ist die Elektronenlagerung sehr dicht, alle Elektronen durch „unersetzbare" Kraftfelder an beide Atome gebunden; die positiven Atomoberflächen senden einen Teil der Kraftlinien, die früher nur einem Elektron zukamen, jetzt auch zu anderen hin. Hierher gehören die Elemente der V., VI. und VII. Gruppe Ihre mehratomigen Moleküle sind haltbar; die Vergrößerung der Atomoberfläche macht sich z B. beim Jod durch Abnahme der Haltbarkeit bemerkbar.

2 $D < {}^1/_2$ Die Elektronenfelder bestehen nur zum Teil aus „unersetzbaren" Kraftlinien Die Bindung ist daher schwach, die Elemente treten meist einatomig auf. Hierher gehören diejenigen der ersten vier Perioden, außer Kohlenstoff.

3 $D = {}^1/_2$. Alle Kraftlinien sind „unersetzbar", die zugehörigen Oberflächen vollkommen gesättigt. Hierher gehören Wasserstoff und vor allem Kohlenstoff, dessen Polymerisations- und Kettenbildungsbestreben mit dieser vollkommenen Ausgeglichenheit der Oberfläche im Einklang steht

Der Hauptmangel der LACOMBLÉschen Theorie dürfte darin bestehen, daß sie die Atomoberfläche für die Verbindungsbildung gleichförmig in Anspruch nimmt Da ja aber die Atom„kugeln" körperlich gedacht werden, so muß bei Gegenüberstellung zweier solcher ein Unterschied zwischen Vorder- und Hinterseite gemacht werden, und Kraftlinienfelder, die die Atome verbinden, können nicht gleichwertig solchen sein, wenn sie einmal von der Vorderseite, ein andermal von der Hinterseite der Atome ausgehen. Ferner ist es wohl auch fraglich, ob ein Atom, das durch wenige „unersetzbare" Kraftfelder gekettet ist, darum schwächer gekettet ist als ein solches, das viele solche Kraftfelder um sich schart. Denn nimmt man mit LACOMBLÉ an, daß bei der Vereinigung zur gesättigten Verbindung die Elektronen des zweiten Atoms sich dem ersten so weit nähern, wie die ihm selbst gehörigen, so entstehen ja auch hierdurch „unersetzbare" Kraftfelder.

Noch willkürlicher erscheint die Valenzanschauung von H TEUDT[1]) Dieser legt seiner Elektronentheorie der Valenz ein Atommodell zugrunde, das insofern den allgemein angenommenen analog ist, als es eine mit fortschreitender Atomnummer zunehmende Zahl von Elektronen verlangt, die sich schalenartig um den Atomkern legen, derart, daß die „Valenzelektronen die äußere Schale bilden". Es unterscheidet sich aber von anderen Modellen durch die Annahme, daß die inneren Schalen das Bestreben haben, sich zu Ringen zusammenzudrängen, die nahe dem Äquator der Kugel den Kern umgeben, während die so freigelegten Pole Kraftlinien aussenden, welche durch ihren positiven Charakter die Valenzelektronen ketten. Verbindung findet dadurch statt, daß die Valenzelektronen nicht nur von ihrem ursprünglichen Atom, sondern auch von einem Fremdatom gekettet werden Die Bindung ist um so schwächer, je kleiner die elektronenfreie Stelle an den Polen ist, und zwar soll die Abschirmung um so größer sein, je mehr Elektronenringe das Atom besitzt Dabei können die Valenzrichtungen axial sein, wenn die Valenzelektronen die entgegengesetzten Pole ihres Atoms beanspruchen, es muß aber auch mehr als einachsige Moleküle geben, wenn z. B. mehr als zwei Atome sich mit einem andern verbinden, in letzterem Falle muß die Abschirmung stärker sein, die Bindung also weniger fest. Die Bindung erfolgt jedoch nicht nur durch die Valenzelektronen, sondern auch dadurch, daß sich die positiven Stellen des einen Atoms den negativen des anderen gegenüberstellen; sie wird andererseits dadurch erschwert, daß bei großer Annäherung Abstoßungskräfte auftreten, die durch die gegenseitige Wirkung der beiden Elektronenmäntel aufeinander entstehen. Es sollen nun die Anziehungskräfte bei den Nichtmetallen stark, bei den Metallen schwach sein, weshalb die letzteren leichter in Atome dissoziieren Auf Grund dieses völlig unbewiesen und dem BOHRschen widersprechenden Atommodells entwickelt TEUDT nun Anschauungen über die Bindung von Metallatomen untereinander, von Metalloidatomen und von Atomen beider Typen, über die Ionisation, ja selbst über Beziehungen zwischen den Valenzelektronen und den Gerüchen chemischer Verbindungen, auf deren Wiedergabe hier verzichtet werden kann

[1]) Z anorg. Chem **106**, 189 (1919), **108**, 137 (1919)

Auch E. Kohlweiler[1]) entwickelt eine Elektronentheorie der Valenz auf Grund eines Atommodells, das von dem Bohrschen bedeutend abweicht und das er aus dem Studium der radioaktiven Elemente herleitet. Dieses Modell in Kürze ausführlich zu begründen, ist nicht möglich, es sei nur soweit beschrieben, als es zum Verständnis der Herleitungen Kohlweilers über Valenz notwendig ist

Das Atom besteht aus drei Zonen. In der mittelsten befinden sich „Gruppen“ positiver Materie, die aus je acht Partikeln bestehen, sowie auch einige „Gruppen“ von Elektronen, die ebenfalls zu Achtergebilden vereinigt sind. Diese „Gruppen“ stellen den „Kern“ des Atoms dar. In der zweiten Sphäre befinden sich diejenigen positiven Teilchen, deren Zahl zu gering ist, um noch Achtergruppen (bzw. auch Sechzehnergruppen) bilden zu können. Einige von ihnen sind mit negativen Elektronen verbunden, derart, daß noch eine der Valenz entsprechende Anzahl positiver Teile unverbunden bleibt. Die hier befindlichen Paare, aus einer positiven und einer negativen Ladung bestehend, werden als „neutrale Systeme“ bezeichnet. Die dritte Sphäre schließlich enthält nur negative Elektronen, und zwar auf einem inneren Ringe ebenso viele, wie sich freie positive Teile in der mittleren Zone befinden, auf einem äußeren Ringe dann so viele, wie zur Neutralisation des ganzen Systems, das ja noch einen Überschuß positiver Ladung enthält, nötig ist Es enthält z. B. Uran I 119 positive Elementarladungen, von denen 112 zu 14 „Gruppen“ zu je acht Elementarquanten im Kern vereinigt sind, während sieben in der mittleren Sphäre verbleiben. Von diesen ist eine an ein Elektron zu einem „neutralen System“ gebunden, es bleiben also sechs übrig, die die Valenz bedingen. – Von Elektronen andererseits befinden sich sechs „Gruppen“ zu je acht Stück, also 48, im Kern, eines im „neutralen System“ der Mittelzone und 70 in der äußeren Zone, von denen wieder sechs den valenzbedingenden positiven Ladungen näher stehen als die übrigen 64. Das Schema Fig. 23 zeigt das Modell des Zinnatoms vom Atomgewicht 118 und einem Überschuß von 44 positiven Elementarquanten in den beiden inneren Bezirken des Atoms.

Der Sitz der Valenz sind nun nach Kohlweiler die positiven Ladungen der mittleren Zone. Ein nullwertiges Atom oder eine nullwertige Atomkombination hat außer den fertigen „Gruppen“ nur „neutrale Systeme“, auch „Valenzsysteme“ genannt, in der mittleren Zone. Betätigung der Valenz, die zur Bildung einer gesättigten Verbindung führt, besteht darin, daß die freien positiven Ladungen mehrerer Atome sich so zusammenfügen, daß Achter„gruppen“ entstehen können, wobei dann ihre korrespondierenden Elektronen ebenfalls als Achter„gruppe“ in den Kern gezogen werden Im Falle NaCl geben also die 1 und 7 Valenzsysteme der Na- und Cl-Atome je eine positive und eine negative „Gruppe“. Diese „Bindungsgruppen“ sollen übrigens weniger fest als die alten Gruppen und daher wieder trennbar sein. Lösung der Valenzbindungen kann nun thermisch, elektrolytisch oder hydrolytisch erfolgen. Bei der thermischen Dissoziation (NH_4Cl, $CaCO_3$), bei der wieder in sich gesättigte Verbindungen entstehen, findet keine Zerlegung oder Sprengung positiver und negativer „Gruppen“ statt, bei der elektrolytischen Dissoziation aber bleiben zwar die „Gruppen“ erhalten, doch werden die positiven „Bindungsgruppen“ von den negativen getrennt Daher sind die Spaltprodukte weder nullwertig noch elektrisch neutral, denn das Zustandekommen einer z B. negativen Bindungsgruppe war ja nur durch Übergang von Elektronen von einem Atom auf das andere möglich Es entstanden z. B. beim NaCl solche durch Elektronenübergang von einem Elektron vom Natriumatom auf das Chloratom, daher sind nach elektrolytischer Dissoziation beide Ionen einwertig.

Die Erklärung des positiven oder negativen Charakters der Valenz, welche Kohlweiler gibt, ist ähnlich der von Thomson und Kossel vertretenen Ansicht, jedoch mit dem Unterschied, daß er nicht die Abgabe oder Aufnahme von Elektronen, sondern diejenige von „Valenzsystemen“ bei der Verbindungsbildung voraussetzt Je kleiner die Anzahl der im mittleren Atombereich befindlichen Valenzsysteme ist, um so leichter werden diese an andere Ele-

[1]) Z. phys. Ch **92**, 685 (1919); **93**, 1, 113 (1919)

mente zwecks Gruppenbildung abgegeben, um so „positiver" sind also die Atome (Alkalien, Erdalkalien) Je mehr Valenzsysteme aber schon vorhanden sind, um so leichter werden sie sich durch Aufnahme neuer zu „Gruppen" ergänzen, um so negativer sind die Elemente (Halogene). Elemente mit mittlerer Anzahl von Valenzsystemen haben weder ausgeprägtes Ergänzungs- noch Abgabebedürfnis, sie sind elektrisch von nicht ausgesprochenem Charakter. Immerhin können auch Elemente mit vielen freien Valenzsystemen diese noch abtreten, also mit umgekehrtem elektrochemischem Charakter fungieren, während solche mit wenig Systemen nur ungern zur Aufnahme weiterer neigen; daher sind die Elemente mit überwiegend negativer Valenz auch zuweilen positiv, aber die auf der linken Seite des periodischen Systems stehenden kaum jemals negativ.

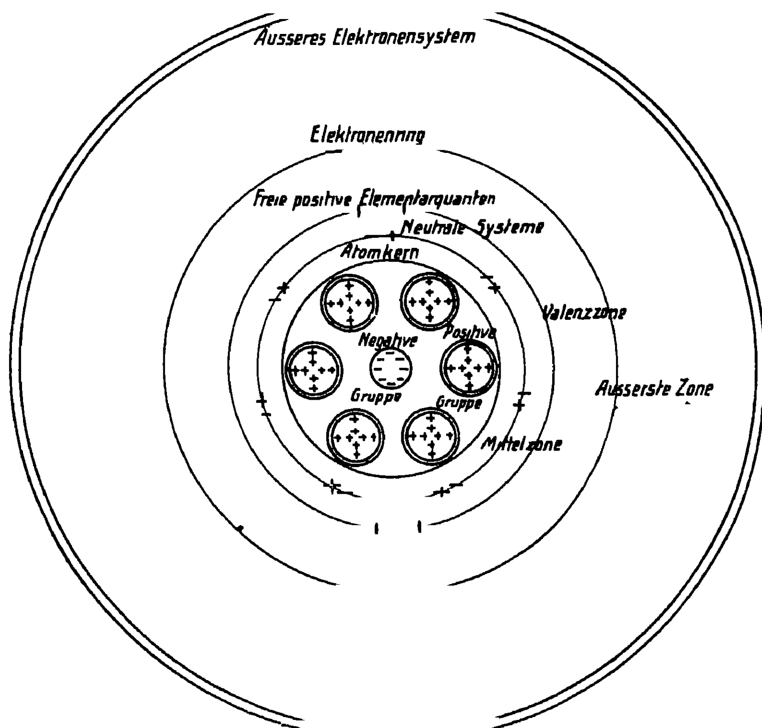


Fig 23 Modell des Zinnatoms nach KOHLWEILER

„Ungesattigte" Verbindungen gibt es nach KOHLWEILERS Theorie eigentlich nicht; die sonst als solche betrachteten unterscheiden sich von den gesattigten dadurch, daß in ihnen nicht alle „Valenzsysteme" gebildet sind, die nach Zahl der in der mittleren Atomsphare vorhandenen positiven Teile bildbar sein konnen Der Übergang von C_2H_4 in $C_2H_4Br_2$ hat nicht die Beanspruchung schon vorhandener neuer Valenzen zur Voraussetzung, sondern die Gruppierung der schon in den Atomen vorhandenen positiven und negativen Partikeln zu „Gruppen"

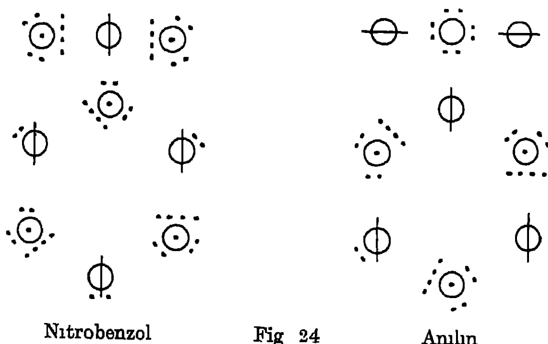
Die weiteren Ausfuhrungen von KOHLWEILER, die sich auf die komplexen und polymeren Verbindungen beziehen, sind teils später kurz wiedergegeben, teils entziehen sie sich, wie z B seine Ansichten uber elektrolytische Dissoziation, deshalb einer kurzen Wiedergabe, weil sie, die neueren Arbeiten uber Valenzforschung absolut ignorierend, schon in der Materialauswahl und erst recht in der Durchfuhrung in zahlreichen Einzelheiten so wenig haltbare

Ansichten widerspiegeln, daß deren notwendige Widerlegung einen ungebührlichen Raum beanspruchen würde.

Von der KOSSEL-LEWISschen Anschauung unterscheidet sich diejenige von KOHLWEILER dadurch, daß er nicht nur einen Übergang von Elektronen bei der Valenzbetätigung annimmt, sondern als das wichtigere einen solchen von positiver Materie, die dann erst sekundär die Elektronen mitnimmt. Er berücksichtigt auch die Lagerung der Kernteile, während die früheren Theoretiker diese absichtlich unerörtert ließen, wenn er diesen Schritt wagt, so geschieht es, weil er von Betrachtungen des radioaktiven Zerfalls ausgeht, bei dem sich wohl etwas über die Veränderung des Kernes aussagen läßt. Für die nichtradioaktiven Elemente bietet seine Auffassung kaum einen Vorteil gegenüber den älteren. Auch ist seine Betrachtungsweise insofern wohl anfechtbar, als sie eine Durchdringung der Atome bei der Verbindungsbildung annimmt; müssen doch die positiven Teilchen durch die Elektronenmäntel hindurchgehen, um sich mit denen des anderen Atoms zu Gruppen zu vereinigen

Die KOHLWEILERschen Betrachtungen scheinen die Anschauungen THOMSONS und KOSSELS unnötig zu komplizieren. Sie lassen sich mit den neueren Ansichten über die Art der Elektronenbewegung im Atom wohl kaum vereinbaren; sie haben überhaupt nur insofern einige Berechtigung und einigen Vorzug vor diesen, als sie gewisse Verhältnisse bei radioaktiven Elementen auf die anderen Elemente übertragen Ob dies in so allgemeiner Form erlaubt ist, ist fraglich. Übrigens hat man bei Lektüre seiner Arbeiten den Eindruck, daß der Autor die einschlägige Literatur nicht ausreichend gekannt hat Wäre dies der Fall gewesen, so hätte er selbst vielleicht der einfacheren Betrachtungsweise den Vorzug gegeben. Jedoch gerade durch seine literarische Unbefangenheit ist seine Arbeit eine interessante Leistung, da er von sich aus mancherlei Zusammenhänge gefunden hat, die zweifellos bestehen.

Ein wenig erinnert an diese Theorien auch eine solche von HERBERT HENSTOCK[1]), insofern derselbe, basierend auf einer von LANGMUIR[2]) geäußerten Anschauung, die Polarität in Molekülen, die aus gleichartigen Atomen bestehen, wie $\overset{+}{Br}\overset{-}{Br}$ oder Kohlenstoffketten, davon herleitet, daß bereits der Körper des Einzelatoms polar verschiedene Stellen zeigt, wie dies ja auch STARK schon angenommen hatte. Er stellt sich das Atom als eine Kugel vor, deren beide Pole positiv sind, der Äquator aber negativ. Es soll nun dies Innere gegenüber den Außenelektronen seine Lage wechseln können und die vom Innern nach den Außenelektronen ausgehenden Kraftrohren sollen je nach Lage des Innern verschiedenartig sein Bezeichnet man ein Atom in Aufsicht auf die Pole als ⊙, in Aufsicht auf den Äquator aber als ⦶, so drückt sich z. B. die Tatsache, daß ein Kohlenstoffatom im Nitrobenzol positive, im Anilin aber negative Wirkung gegenüber dem Stickstoffatom hat, durch folgende Bilder aus:



Nitrobenzol Fig 24 Anilin

[1]) Chem. N 126, 129 (1923), 127, 18 (1923), Trans. Faraday Soc. 19, 508 (1923) — [2]) Science 51, 605 (1920)

Bezuglich weiterer Folgerungen HENSTOCKS muß auf seine Arbeiten verwiesen werden.

Zum Schluß noch eine kurze Darlegung der Elektrovalenztheorie von GIUSEPPE ODDO[1]). Dieser macht darauf aufmerksam, daß die Elemente mit wenig Außenelektronen meist eine, und nur eine, sehr ausgesprochene Valenz besitzen, die sich sehr leicht betätigt, indem diese Elemente leicht in Ionen übergehen Die Elemente mit vielen Außenelektronen zeigen dagegen mehrere Valenzen und bilden schwieriger Ionen. Er führt dies darauf zuruck, daß bei Vorhandensein weniger Außenelektronen diese in sehr starke Schwingungen geraten können und daher leicht abfliegen können. Vermehrt sich die Zahl der Außenelektronen, so stoßen diese sich gegenseitig auf Grund ihrer gleichnamigen Ladung ab und konnen daher nur geringere Schwingungen auf ihren Bahnen ausführen Daher kann bei ihnen auch eine stufenweise Abdissoziation erfolgen. Sind viele Elektronen im Außenring vorhanden, so liegen sie nahezu still und gestatten sogar anderen Elektronen den Eintritt, d. h. die Elemente wirken als Nichtmetalle. In den Edelgasen seien, meint ODDO, die Elektronen durch gegenseitige Abstoßung vollig festgelegt, daher die Valenzzahl gleich Null. Auch auf die Moglichkeit der Verbindungsbildung der Metalle untereinander sucht er diese Anschauung zu ubertragen Sie steht jedoch wohl in so erheblichem Widerspruch zu den neueren Forschungen über die Atomstruktur, daß sie, als weniger begründet, hier nur erwähnt werden moge.

SIEBENTES KAPITEL

Die unpolare Bindung und die Kovalenz

§ 33. Polare und unpolare Bindung. Bei der Verbindungsbildung konkurrieren die Atome um ihre Außenelektronen. Im Falle der reinen Elektrovalenz gelingt es gewissen Atomen, sich eines Teiles oder aller Außenelektronen einer anderen Atomart vollständig zu bemächtigen. Die ausgesprochene Elektrovalenz stellt also einen Extremfall dar, und zwar einen solchen, der häufig ganz oder nahezu ganz erreicht wird. Der andere Extremfall wird dadurch gebildet, daß beide Atome einen Teil ihrer Außenelektronen mit gleicher Energie fassen und gemeinsam festhalten (unpolare Bindung). Dieser Fall findet sich besonders dort verwirklicht, wo die beiden konkurrierenden Atome gleichartig sind, wie in den Molekülen der polyatomaren Elemente H_2, N_2, O_2 usw. oder bei Kohlenstoffketten, wie im Äthan. Zwischen beiden Extremen gibt es alle Zwischenstufen Sind die Bruchteile des Moleküls ungleich, so kann, wenn keine reine Elektrovalenz, auch keine völlig gleichartige Beteiligung der Atome an ihren gemeinsamen Elektronen stattfinden.

Auf den Unterschied in den beiden Verbindungsklassen hat bereits ABEGG (S. 60) aufmerksam gemacht, und er hat auch schon erkannt, daß alle möglichen Zwischenglieder zwischen den Extremen bestehen müssen J. J. THOMSON (S. 93) hat die Ursache der Existenz der beiden Valenzarten, die sich durch die elektrostatische Anziehung zwischen den positiven und negativen Teilen des Molekuls ergibt, bereits klar erkannt, und BRAY und BRANCH (vgl. S. 93) haben sie als polare und nichtpolare definiert Eine weitere Durchfuhrung der Theorie verdanken wir KOSSEL und vor allem LEWIS, LANGMUIR hat schließlich durch Anwendung der LEWISschen Theorie auf zahlreiche Beispiele ihre vielseitige Brauchbarkeit erwiesen Schließlich war es abermals J. J. THOMSON, der mit Hilfe einfacher Rechnungen die physikalische Zulässigkeit der LEWISschen Theorie oder wenigstens einer dieser sehr ähnlichen, nachgewiesen hat.

[1]) Gazz. chim. ital 55. 167 (1925).

Treten zwei Atome zu einem heteropolaren Gebilde zusammen, und gibt dabei das positive Atom Elektronen an das negative ab, so wird der positive Atomkern nach THOMSON sowie nach KOSSEL[1]) um so näher an das negative Atom herangezogen werden, je mehr Elektronen er verloren hat, je hoher also seine Valenz war. Denn diese abgegebenen Elektronen werden ihn nach sich ziehen, um so stärker, je größer ihre Anzahl war. KOSSEL nimmt dabei an, daß die Elektronen einen Ring bilden, der zwischen den beiden Polen schwebt, entsprechend dem alten BOHRschen Modell des Wasserstoffmoleküls. Es wird dies durch folgende Figuren demonstriert:

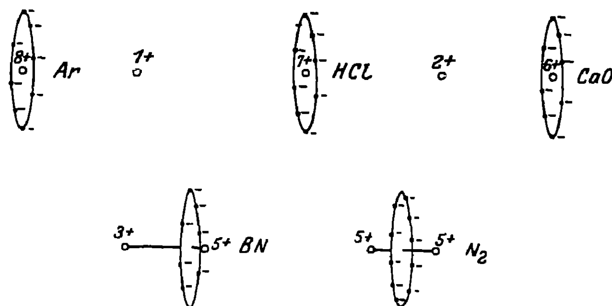


Fig. 25
Elektronenverteilung zwischen den Atomen eines Molekuls nach KOSSEL

HCl ist also am dissymmetrischsten, was mit seinen Eigenschaften übereinstimmt (vgl. jedoch S 139); der Elektronenring gehort dem Cl-Atom fast ebenso an, wie der um Ar befindliche, wahrend H weit vom Ringe entfernt ist Dagegen ist N_2 ganz symmetrisch, von positiver oder negativer Valenz eines Partners kann hier nicht mehr gesprochen werden. Ähnlich ist es bei den Molekülen O_2 oder Cl_2, wo übrigens nicht mehr Achter-, sondern Zwolfer- und Vierzehner-Anordnungen von Elektronen auftreten. Ob diese auf einem Ringe liegen, ist fraglich. Bei solchen homöopolaren Molekulen braucht nach KOSSEL die Achterzahl auf dem Ringe nicht eingehalten zu werden. Ausgesprochene Polarität bedingt die Betätigung der Valenz nur dort, wo der Ring raumlich ausgesprochen dem einen Atom zugeordnet ist.

Ein genaueres Bild dieser Verhaltnisse geben die Darlegungen von G. N. LEWIS. Der Fortschritt seiner Ausführungen gegenüber denjenigen von KOSSEL war dadurch ermoglicht, daß er uber die schematische Anordnung der Elektronen auf Ringen hinausging und sich ein sterisches Bild von deren Lagerung machte Es darf nicht verschwiegen werden, daß auch die großte Schwache seiner Theorie in der von ihm geforderten Lagerung der Elektronen auf Wurfel- oder Tetraederecken liegt, da nach dem BOHRschen Modell ja mit einer dauernden Bewegung der Elektronen gegeneinander gerechnet werden muß. Wir werden jedoch Anschauungen kennenlernen, auf Grund deren diese Bedenken schwinden (vgl. S. 136)

Die von LEWIS begrundete Elektronentheorie der Valenz[2]) hatte ausgesprochenermaßen den Zweck, den Unterschied zwischen polarer und nichtpolarer

[1]) Ann. Phys. (4) 49, 359 (1916) — [2]) J. Am Soc. 38, 762 (1916)

Bindung zu erklaren und zu zeigen, daß zwischen beiden Extremen dieser Bindungsarten alle Zwischenstufen existieren müssen. Seine Ausfuhrungen bezüglich der polaren Bindung haben mit denen KOSSELS große Ähnlichkeit, ohne sie an Reichhaltigkeit zu erreichen.

Schon mehrere Jahre vorher hatte LEWIS[1]) anschließend an die Überlegungen von BRAY und BRANCH (vgl. S. 193) Gedanken darüber dargelegt, worauf die Kontinuität des Überganges zwischen homöo- und heteropolaren Verbindungen beruhe. Unter dem Titel „Valenz und Tautomerie“ hatte er die Ansicht ausgesprochen, daß jedes Atom eine beliebige Anzahl tautomerer Formen besitzen könne, veranlaßt durch verschiedene Elektronenlagerung, die vom polaren zum nichtpolaren Extrem hinleiteten. Auch bei ihm entsteht, wie bei THOMSON und KOSSEL, das polare Atom dadurch, daß es ein Elektron eines anderen Atoms vollstandig zu sich heruberzieht bzw. an ein anderes Atom ein Elektron abgibt, während im nichtpolaren Atom die Elektronen sämtlich im engeren Wirkungskreis des Atoms gebunden, im Extrem uberhaupt nicht verschoben sind.

Im letzteren Fall ist die Atomtautomerie wenig ausgebildet, das Atom sehr stabil, wie der Kohlenstoff in organischen Verbindungen, in der polaren Verbindung dagegen ist die Elektronenlage je nach der Umgebung verschiedenartig, das Atom zur Tautomerie geneigt, reaktionsfähig. Die nichtpolaren Atome uben wenig elektrostatische Anziehung auf andere aus, die polaren tun dies in starkem Maße, nicht nur auf die Atome des gleichen Moleküls, sondern sogar auf andere Molekule, Gegenwart polarer Atome bewirkt daher auch Polymerisation und Komplexbildung. Sie induzieren auch andere, nichtpolare Atome, die durch sie polar werden, und zwar kumuliert sich die Wirkung von selbst, denn wenn ein nichtpolares Atom induziert wird, so wirkt es nunmehr auch auf andere, die mit ihm in Beziehung treten und noch ihrerseits die Induktionswirkung vermehren, wenn sie selbst polar sind. Deshalb geben gasformige Moleküle von kaum polarem Charakter oft nach der Kondensation zur Flüssigkeit ausgesprochen polare Flüssigkeiten, denn hier stehen die Molekule zueinander in näherer Beziehung. Der polare Charakter hängt daher nicht nur vom Einzelmolekül selbst ab, sondern auch von der Umgebung, in der es sich befindet.

§ 34. Die Oktett-Theorie. Zur naheren Demonstration des Unterschiedes zwischen polarer und nichtpolarer Bindung entwickelt LEWIS den Begriff des Würfel- bzw. Tetraederatoms auf einer Grundlage, die ihm schon mehrere Jahre vorher zur Erklärung der ABEGGschen Valenzen und Kontravalenzen gedient hatte: Auch er nimmt um den positiven Atomkern, dem er das Symbol des gewöhnlichen Atoms, anfangs in fetter Schrift[2]) erteilt (z. B. **Li** als Lithiumkern, **F** als Fluorkern), Gebilde von Elektronen an, die besonders stabil sind, wenn sie die Zahl acht (bei Wasserstoff und Helium nur zwei) erreichen, also wohl sämtliche Ecken eines Wurfels besetzen. Diese Konfiguration liegt im Edelgas vor, mit fortschreitender Atomnummer wird jeweilen ein Elektron in eine neue Wurfelecke gesetzt, so daß z. B. die erste Reihe des periodischen Systems folgendes Aussehen gewinnt

---

[1]) J. Am. Soc 35, 1448 (1913).

[1]) Später erwies sich der Fettdruck der Atomkerne als unnotig, die Formeln sind auch ohne dies verstandlich.

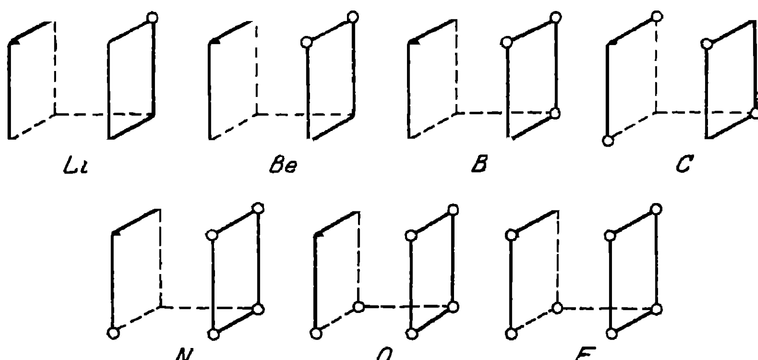


Fig. 26. Würfelkonfiguration der Elektronen

In den tieferen Reihen des Systems ordnen sich dann neue Elektronenschalen um die fertig gebildete, derart, daß jedes Alkali ein und jedes Halogen sieben Elektronen in der äußeren Schale hat, ganz ebenso, wie dies THOMSON und KOSSEL annehmen. Im neutralen Atom ist die Zahl der Gesamtelektronen in den Schalen gleich der Zahl der positiven Kernladungen; werden Elektronen entfernt, so ist das gleichbedeutend mit Oxydation, werden solche hinzugebracht, so stellt dies Reduktion dar. Jedes Atom strebt danach, eine gerade Zahl von Elektronen auf sich zu ziehen, am liebsten acht (ein Oktett)

Bezeichnet man das Elektron wie ein chemisches Element mit E, so ist die Gesamtformel etwa des Lithiumfluorids $LiFE_8$, die des Ammoniaks NH_3E_8, die des Lithiumsulfats $LiSO_4E_{32}$, des Aluminiumhydroxyds $AlO_3H_3E_{24}$, des Schwefeldioxyds SO_2E_{18}, des Natriumhypochlorits $NaOClE_{14}$; nur in sehr wenigen Fällen ist die Zahl der Elektronen ungerade, so ist $NO = NOE_{11}$, $NO_2 = NO_2E_{17}$, $ClO_2 = ClO_2E_{19}$. Solche Moleküle suchen durch Reaktion die paare Atomzahl herzustellen, NO_2 z. B. entweder durch Polymerisation, oder, mit Wasser, indem es als $NO_2^+ = NO_2E_{16}$ bzw. $NO_2^- = NO_2E_{18}$ reagiert. Das Gesetz von der paaren Valenzzahl entspricht einigermaßen dem Gesetz von der paaren Elektronenzahl.

Eine weitere Forderung von LEWIS ist, daß die Atome sich bei der Valenzbetätigung gegenseitig nicht durchdringen können, daß also nicht etwa ein Elektron des einen Atoms vollständig im anderen Atom aufgehen kann, indem es von seinem ursprünglichen Träger losgelöst wird. Dies wird anfänglich sogar für polare Valenzen behauptet. (Vgl. jedoch unten.) Es sollen ferner die Valenzelektronen zwar leicht ihre Stellung wechseln können, aber doch, einmal festgelegt, in bestimmter Lage festgehalten werden können, und diese wird durch die Natur des Gegenatoms bestimmt. Würden sie nämlich verschiedene Lagen einnehmen können, so müßte die gleiche Verbindung in verschiedenen Isomeren auftreten können, was in sonst nicht erklärlicher Weise relativ selten geschieht. Die Annäherung mehrerer Atome aneinander soll begrenzt werden durch eine Abstoßungskraft, etwa wie der Fall eines Körpers unter Wirkung der Erdschwere durch eine elastische Masse behindert wird, aber je nach Größe der Elastizität an verschiedener Stelle zum Stillstand kommt. Danach haben also die Elektronen bestimmte Lagen im Atom und verändern diese nicht trotz magnetischer Wirkung, die sie zum Schwingen in elliptischer Bahn veranlaßt. Über die spätere Änderung dieser unhaltbaren Annahme vgl. S. 136, 176.

Die Elektronentheorie der Valenz gab bisher, auf nichtpolare Verbindungen angewendet, keine befriedigende Erklärung für die Schalenergänzung bei der

Valenzbetätigung. Hier fand ja nicht, wie bei den polaren Verbindungen, ein Übergang von Elektronen von einem Atom auf ein anderes statt, sondern das Elektron verharrte bei seinem ursprünglichen Partner. Wie dabei trotzdem eine Ergänzung von Elektronenringen stattfinden konnte, war unersichtlich. Und doch war, wie LEWIS zeigte, eine solche möglich, so daß gar kein klaffender Unterschied zwischen den beiden Verbindungsklassen besteht. Charakteristisch für die Natur der unpolaren Verbindungen ist nach LEWIS das Bestehen von Elektronenpaaren, die zwei Atome verbinden. Durch die Annahme solcher Paare kann auch der Konflikt zwischen der dualistischen Theorie der anorganischen Verbindungen und der Strukturtheorie der organischen beseitigt werden. Man braucht nicht mehr zwei verschiedene Arten chemischer Bindung anzunehmen, sondern nur einen verschiedenen Grad der elektrischen Polarisation im Molekül.

Befindet sich nämlich das Elektronenpaar mitten zwischen zwei gleichartigen Atomen, so ist das Molekül völlig unpolar; wird es einseitig zu einem Atom verschoben, so wird dieses negativ, um so stärker, je näher ihm das Elektronenpaar tritt. Nimmt das eine Atom ausschließlich von dem Paare Besitz, so hat die Bindung zu bestehen aufgehört; es kann dann nur noch Zusammenhalt durch elektrostatische Anziehung stattfinden.

Als Beispiel für den Übergang polarer in eine unpolare (homöopolare) Bindung kann das Jodmolekül betrachtet werden. Jod vermag im geschmolzenen Zustande noch eine gewisse Ionisation zu zeigen. Das freie Jodatom hat die Form A. Ein völlig ionisiertes Jodmolekül wird durch die Form B ausgedrückt. Die beiden Würfel ziehen sich elektrostatisch an, das unbesetzte Eckenpaar bildet einen Anziehungspol.

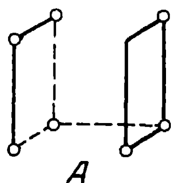


Fig. 27a. Jodatom

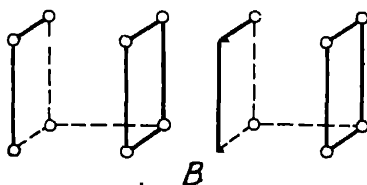


Fig. 27b. Ionisiertes Jodmolekül

Bei verminderter Ionisation tritt nun ein Elektron des einen Atoms an die Außenschale des zweiten heran, so die Fig. C bildend, gleichzeitig mag aber auch umgekehrt ein Elektron des zweiten an das erste Atom treten, so daß nunmehr D ent-

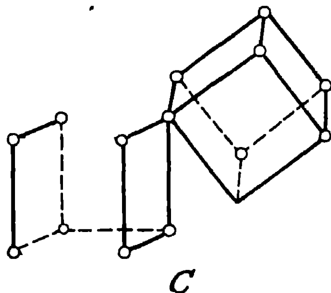


Fig. 28a Halbdissoziiertes Jodmolekül

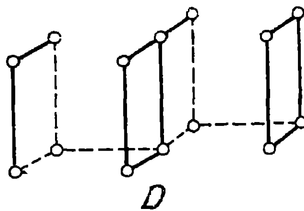


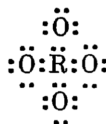
Fig. 28b. Undissoziiertes Jodmolekül

steht, welches die charakteristische Form des undissoziierten Halogenmoleküls darstellt. Trotz der großen Symmetrie der Figur mögen dabei die vereinigenden Elektronen bald mehr zum einen, bald mehr zum andern Atom tendieren, so daß geringe Überschüsse von Ladung lokal vorhanden sind. Da hierbei zwischen B und D alle Zwischenstufen auftreten können, so sind alle Grade zwischen hetero- und homöopolarer Bindung möglich. Dabei können sich die einzelnen Moleküle in verschiedenem Zustand befinden, und wenn Jod unter gewissen Umständen polarer erscheint als unter anderen, so heißt dies, daß sich der Prozentsatz der polaren Atome vermehrt hat. Aber nicht etwa nur der Prozentsatz der Endstufen spielt eine Rolle, sondern die „Tautomerie" ist auch in der Existenz der kontinuierlichen Reihe aller Zwischensituationen begründet, Brom und besonders Chlor sind weniger polar als Jod, weil in ihnen die Tendenz zur Bildung der Form D stärker überwiegt.

Bei den Molekülen, die aus zwei gleichartigen Atomen bestehen, wie N_2, O_2 oder Halogenen ist es Zufall, welches der an sich gleichartigen Atome positiv oder negativ wird; sind die Atome des Moleküls aber verschiedenartig, so wird das Überwiegen der positiven oder negativen Ladung vom Charakter der mitverbundenen Atome abhängen; z. B. ist in BrCl das Brom überwiegend positiv, in BrJ aber negativ. Drückt man nun die verbindenden Valenzelektronen durch Punkte aus, so kann man den negativen Charakter einer Komponente dadurch bezeichnen, daß man die Punkte an sie nahe heranrückt, während sie von der positiven weiter entfernt stehen. In diesem Sinne sind die Formeln Br : Br, Na :J und J :Cl zu verstehen Bei diesem Ersatz der früher üblichen Valenzstriche durch Punkte können auch diejenigen Elektronen zur Geltung gebracht werden, die nicht selbst die Bindung übernehmen. Es resultieren dann Formeln wie



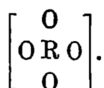
Es entspricht also ein einfacher Valenzstrich einem Doppelpunkt, zwei Elektronen[1]). Von den Vorteilen, die diese Schreibweise zeigt, sei hier nur angeführt, daß die Darstellung der negativen Radikale (RO_4) unabhängig von der Valenz des R-Atoms, stets identisch wird. $(ClO_4)'$, $(SO_4)''$, $(PO_4)'''$, $(SiO_4)''''$ erscheinen gleichmäßig als



und es können sich je nach Bedarf 1 bis 4 H-Ionen, d. h. H, anlagern Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Außenschale des Wasserstoffatoms nur zwei Elektronen

[1]) Diese Schreibweise ist leider noch recht umständlich. Den Versuch, eine brauchbare Schreibweise für die Formeln der Oktett-Theorie zu geben, macht GRANVILLE A. PERKINS, Philippine J. Science **19**, 1 (1921), C.-B. 1923, I, 734. Das Original der Abhandlung ist mir leider nicht zugänglich und das Centralblatt-Referat für weiteren Auszug nicht geeignet Hervorgehoben sei nur die Einführung eines Zeichens ∝ für die „borgende" Bindung, bei der das leihende Atom zwei Fehlstellen seiner Schale durch Elektronen eines anderen Atoms ausfüllt, z. B. H–Cl∝O

trägt, dies also nach Betätigung einer Bindung keine freien Außenelektronen mehr hat. Die LEWISsche Schreibweise gewinnt so Ähnlichkeit mit derjenigen WERNERS,



Die doppelte Bindung wird am Beispiel des Sauerstoffmoleküls durch das Schema A für die gänzlich unpolare Form wiedergegeben.

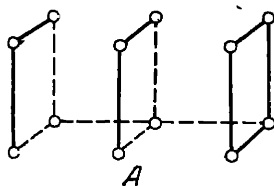


Fig. 29
Unpolares Sauerstoffmolekül

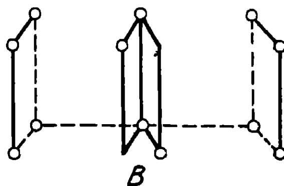


Fig. 30
Aktiviertes Sauerstoffmolekül

Die sechs Elektronen jedes Atoms haben sich zu einem Doppelwürfel ergänzt, der durch zwei Elektronenpaare gebunden ist. Bricht die Doppelbindung auf, so bildet sich die tautomere Sauerstofform B, in der beide Atome symmetrisch ungesättigt sind und nur durch ein Elektronenpaar zusammenhängen. Beide Formen stehen nach LEWIS in einem Gleichgewicht, ähnlich demjenigen $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$, und auch bei niederer Temperatur existiert B in reichlicher Menge, wie sich aus der Peroxydbildung zeigt, die so häufig der Oxydation durch Sauerstoff vorangeht und die in der Aufnahme eines solchen aufgebrochenen Moleküls besteht. In der von LEWIS eingeführten gekürzten Schreibweise werden die beiden Formen durch :Ö::Ö: und :Ö:Ö: ausgedrückt; die analogen Formeln für Äthylen lauten.



Die dreifache Bindung kann durch das Würfelatom nicht wiedergegeben werden. Es muß jedoch nicht unbedingt angenommen werden, daß die Elektronen sich stets in den Würfelecken ansiedeln müssen. Wenn ein würfelartiges Kohlenstoffatom sich mit vier Valenzen anderer Atome verbindet, so können die betreffenden Elektronenpaare sich z. B. in der in Fig. 31 punktiert eingezeichneten Lage anordnen, für die vielleicht magnetische Kräfte maßgebend sind. Es stellt sich so eine tetraederförmige Anordnung dar, welche die freie Drehbarkeit um ein Elektronenpaar zuläßt, die von der Stereochemie gefordert wird und gleichzeitig doch die Tetraederstruktur des Wirkungsbezirkes des Kohlenstoffatoms sehr gut wiedergibt. Hierdurch ist der später er-

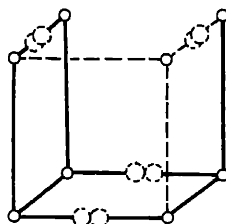


Fig. 31
Tetraederstruktur der Elektronen im Kohlenstoff

hobene Einwand BEUTLERS[1]) entkräftet, daß die Struktur des Äthans nicht

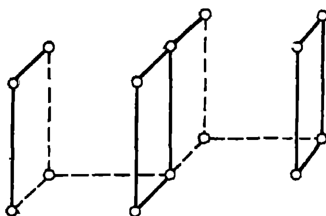
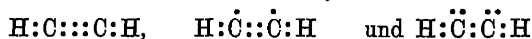


Fig. 32. Unwahrscheinliche Äthanstruktur

sein könne, weil dann keine freie Drehbarkeit der C-Atome um die C—C-Achse möglich wäre. BEUTLER hatte deshalb die Möglichkeit der Lageveränderung der Elektronen postuliert, die bei Annahme der Tetraederformel überflüssig wird. Einfache, doppelte und dreifache Bindung werden dann durch Anheftung an die Tetraederecke, -kante oder -fläche erklärt und die dreifache Bindung[2]) repräsentiert die engste Berührungsmöglichkeit zwischen den beiden Atomen. Drei charakteristische tautomere Formen des Acetylens sind dabei als



$$H:C:::C:H, \qquad H:\dot{C}::\dot{C}:H \qquad \text{und } H:\ddot{C}:\ddot{C}:H$$

zu formulieren.

Später haben LEWIS und seine Schule[3]) die Möglichkeit der Tetraederkonfiguration vom Kohlenstoff auch auf andere Atome mit geringer Elektronenzahl ausgedehnt, und es gelingt dadurch, fast alle Verbindungen zu deuten, selbst die wenigen, deren Elektronenzahl ungerade ist oder etwa das Molekül des Stickstoffs, das mit seinen insgesamt zehn Außenelektronen sich der Oktettanordnung nicht fügt[4]).

Vorher war nur mittels Hilfsannahmen ein Elektronenbild vom Stickstoffmolekül zu gewinnen. So hatte z. B. LANGMUIR[5]) folgendes Modell davon entworfen: Berücksichtigt man auch die Innenelektronen, so besitzt das Stickstoffmolekül im ganzen 14. Wenn jeder Kern zwei derselben besonders festhält (K-Schale), so verbleiben noch 10, d. h. 2 über den Oktettbedarf hinaus. Diese zwei werden nun irgendwie dem Atominnern einverleibt (wofür ja eigentlich sonst gar kein Hinweis ist), und es ergibt sich folgendes Bild für das Stickstoffmolekül:

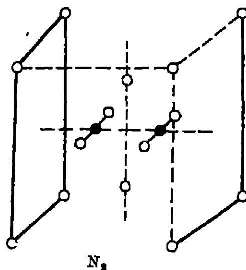


Fig. 33. Stickstoffmolekül nach LANGMUIR

[1]) Z. anorg. Ch. 120, 31 (1922). — [2]) Auf ein Versagen von LEWIS-LANGMUIRS Theorie bei der Vorstellung der dreifachen Bindung wird von S. MIALL, Chem. Age 6, 7 (1922), hingewiesen. — [3]) Vgl. besonders M. L. HUGGINS, J. phys. Chem. 26, 601 (1922). — [4]) Vgl. auch die von J. J. THOMSON (S. 146) erwogene sterische Anordnung. — [5]) J. Am. Soc. 41, 868 (1919).

Denkt man sich aber je ein Elektronenpaar an den Ecken eines Tetraeders, so können[1]) 10 Elektronen in zwei Tetraedern unterkommen, wenn man sie mit je einer Dreiecksfläche zusammenlegt. ARTHUR A. BLANCHARD[2]) gibt dafur die Schreibweise Fig. 34, in der die Ecken und der Punkt Projektionen der Elektronenpaare und die Zahlen die Anzahl der Außenelektronen der Stickstoffrümpfe darstellen:

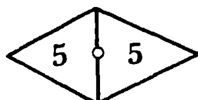


Fig. 34
Stickstoffmolekül
nach BLANCHARD

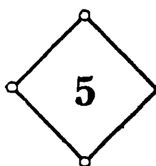
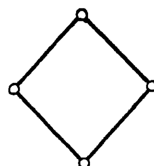


Fig. 35
Ammoniak
nach BLANCHARD


Fig. 36
Ammonium-Ion
nach BLANCHARD

In der Verbindung des Stickstoffs mit Wasserstoff (NH_3) ist das Oktett gemaß Fig. 35 aufgefüllt, die Ecken enthalten die Elektronenpaare, die Kreise stellen die Wasserstoffkerne dar. Die Kovalen
tronenpaare, die er mit anderen Atom
Elektronenpaar ist unsymmetrisch g
feldes ein Wasserstoffion anzuziehen, i
Die Kovalenz betragt jetzt 4, aber di
uber die ganze Gruppe ausgedehnt; daß dennoch nicht mehr Ladungen ein konnen, liegt daran, daß die Elektronenschale mit 8 Elektronen bereits ausge ist. Beim Phosphor ist dies anders: hier habe, meint BLANCHARD, die äußere Schale für mehr als 8 Elektronen Platz (?)[3]), daher können noch mehr Atome herantreten und es konnen Kovalenzverbindungen mit 5 Elektronenpaaren, wie PCl_5, entstehen.

Noch weiter in der figürlichen Auslegung der Elektronenanordnung geht J. J. THOMSON[4]), indem er die LEWISsche Voraussetzung fallen laßt, daß die Atomverbindung nur durch Elektronenpaare gekittet sein könne und annimmt, daß die Atome sogar einander durchdringen konnen Es wird später ausführlich darzulegen sein, daß die gemeinsame Haftung an einem Elektron anstatt an einem Paare nicht ganz außerhalb des Bereichs der Möglichkeit liegt (vgl. S. 194).

Der Fall, daß stabile Molekule eine ungerade Anzahl von Elektronen besitzen, ist selten Immerhin tritt er in NO, NO_2 und ClO_2 auf. Will man auch hier annehmen, daß jedes Atom ein Elektronenoktett um sich vereinigt, so muß die Zahl der gemeinschaftlichen Elektronen ungerade sein, also 1 oder 3 betragen. Setzt man für die Oktetts Wurfelform voraus, so konnen zwei Atome ein gemeinsames Elektron besitzen, wenn die Wurfel sich an einer Ecke beruhren, sie können aber auch 1, 2, 3 oder 4 gemeinsame Elektronen haben, wenn sie nicht nebeneinanderliegen, sondern ineinander verflochten sind[5]) (vgl S 146), da solche sich durchdringenden Wurfel

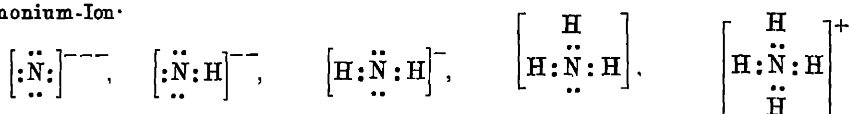
[1]) G N. LEWIS, Valence and the Structure of Atomes and Molecules, Am Chem Soc Monograph Series, Chemical Catalog Co. 1923, 93 — [2]) J Am. Soc. 48, 1195 (1927)

[3]) Diese Annahme BLANCHARDS, daß schon in der dritten Schale mehr als 8 Elektronen auftreten können, widerspricht offensichtlich den bekannten Theorien vom Atombau.

[4]) Trans. Faraday Soc. 19, 476 (1923), J Franklin Inst 195, 759 (1923) — [5]) J J. THOMSON, J Franklin Inst 195, 759 (1923)

sowohl drei- wie viereckige gemeinsame Flächen besitzen. So nimmt THOMSON im ClO_2, das 19 Elektronen hat, drei Oktetts an, von denen eines durch Doppelkontakt, das zweite durch dreifachen mit dem dritten verbunden ist. Auch für das Benzol setzt er solche sich durchdringenden Oktetts voraus –

Man kann die Frage aufwerfen, ob diejenigen Elektronen eines Atoms, welche Kovalenz bewirken, irgendwie anderer Natur sind als solche, die auf der freibleibenden Seite des Atoms beharren. Wenn auch die chemische Bindung durch die zwischen den Atomen liegenden Elektronenpaare bewirkt wird, so liegt doch kein Grund vor, anzunehmen, daß ein prinzipieller Unterschied zwischen solchen eingeklemmten Elektronenpaaren und nur einseitig angelagerten besteht. Letztere können durchaus gleichmäßig in eingelagerte übergehen. So entsteht[1]) aus dem vier freie Paare tragenden Nitrid-Ion N^{---} durch Festlegung des einen Paares mittels eines Wasserstoffatoms das Imid-Ion, durch Festlegung zweier Paare durch zwei Wasserstoffatome das Amid-Ion, durch drei das Ammoniak, durch vier schließlich das Ammonium-Ion:



§ 85. **Anwendung der Oktett-Theorie.** Die Erfolge der Oktett-Theorie dürften in der organischen Chemie am bedeutendsten geworden sein (vgl. Kap. VIII). Der Übersichtlichkeit halber aber sei zunächst an anorganischen Beispielen dargelegt, wie man nicht nur überall Oktetts herauskonstruieren kann, sondern welche Vorteile deren Annahme bietet. Dies hat zuerst J. LANGMUIR[2]) in eindringlicher Weise gezeigt:

Stickstoffoxyde. Die verschiedenen Oxyde des Stickstoffs, die man früher mit dessen wechselnder „Valenz" erklärt hat, lassen sich unter Berücksichtigung stets derselben Zahl von Außenelektronen in Oktettgruppierung leicht darstellen. Zur Erzielung von Elektronenpaaren müssen in Stickstoffsauerstoffverbindungen immer zwei Stickstoffatome vorhanden sein, denn der Sauerstoff hat eine gerade Anzahl von Elektronen in der Außenschale (6), der Stickstoff aber eine ungerade (5). Die Verbindungen müssen also die Formel N_2O_x besitzen.

Stickoxydul. Ist $x = 1$, so ist die Formel N=N=O oder N=O=N (jeder Strich entspricht einem gemeinschaftlichen Elektronenpaar, einer Kovalenz). N=O=N entspricht im Bau der folgenden Anordnung:

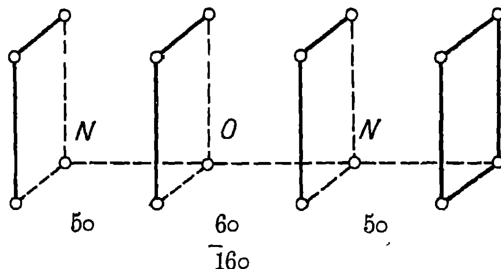
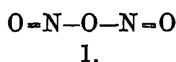
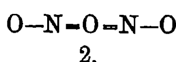


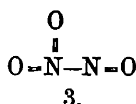
Fig. 37. Stickoxydul, N_2O

[1]) LEWIS, Trans. Faraday Soc. 19, 452 (1923). – [2]) J. Am Soc 41, 868, 1543 (1919); 42, 274, (1920).

Stickstofftrioxyd. Fur N_2O_3 gestattet die Oktett-Theorie die drei Strukturen







In Anbetracht des leichten Zerfalls in NO_2 und NO ist die dritte Formel die wahrscheinlichste. Die tiefblaue Farbe deutet auf lockere Elektronen, somit wohl auf Tautomerie der ersten und dritten Formel, wie dies Fig. 38 zeigt. Wenn ein Elektronenpaar bei a zusammengehalten wird, haben wir Formel 3, wird es bei b zusammengehalten, so liegt Formel 1 vor. Die Figur 38 zeigt viel besser als die alte Valenzformel, daß das mittlere Sauerstoffatom Beziehungen zu einem oder zu beiden Stickstoffatomen haben kann.

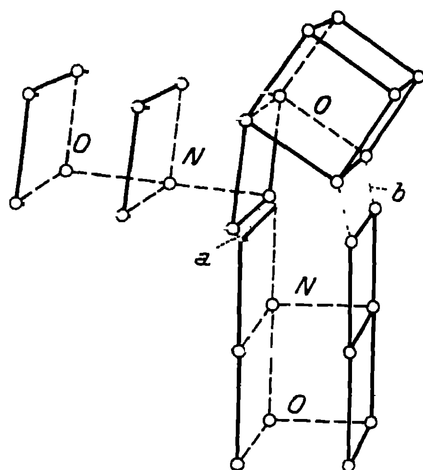


Fig. 38. Stickstofftrioxyd, N_2O_3

Im Stickstofftetroxyd, N_2O_4 (Fig. 39), hat das hinzutretende Sauerstoffatom das Molekül zur Tautomerie unfähig gemacht, daher ist die Verbindung farblos Jedoch besteht noch die Tendenz zum Zerfall in zwei Teile, wie die gestrichelte Linie anzeigt

Fig. 40 schließlich stellt das Stickstoffpentoxyd, N_2O_5, dar. Hierin sind keine lockeren Elektronen, die Verbindung ist daher farblos. Die Abspaltbarkeit des Sauerstoffs unter Hinterlassung von N_2O_4 geschieht wie durch gestrichelte Linien angedeutet.

N_2O_6 und N_2O_7 können zufolge der Oktett-Theorie nicht existieren, wenigstens nicht, wenn man Kovalenz unter gemeinschaftlicher Bindung von Elektronenpaaren annimmt. Gemäß der Kovalenzgleichung auf S 108 würde der Wert fur p so groß werden (9 bzw. 10), daß nicht genug Elektronen vorhanden wären, die Paare zu bilden, es sei denn, daß Ringstruktur im Sinne von O=N–O–O–N=O (Ring) angenommen wurde.

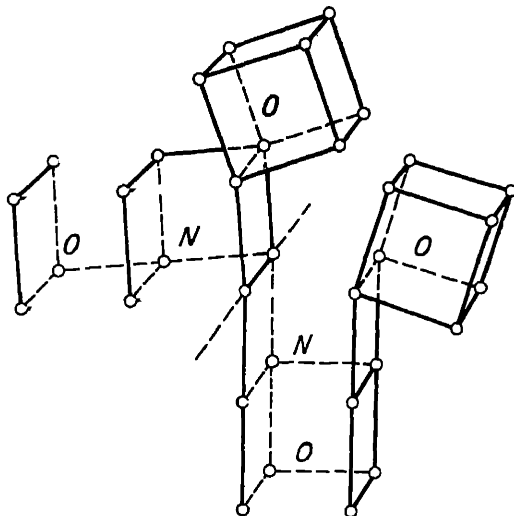


Fig 39. Stickstofftetroxyd, N_2O_4

Daß sich Stickstoffmonoxyd, NO, nur bei Annahme einelektronischer Bindung oder mit der Tetraederstruktur des Stickstoffs deuten läßt, wurde schon erwähnt.

Kohlendioxyd und Siliciumdioxyd können eine Oktettkonfiguration zeigen, welche der oben angegebenen für N_2O entspricht. Denn da Kohlenstoff und Silicium je 4 Außenelektronen, Sauerstoff deren sechs besitzt, so hat das Molekul CO_2 bzw. SiO_2 deren im ganzen 16, wie N_2O. Der Bau des CO_2 ist auch in der Tat analog dem des N_2O anzunehmen (vgl Fig. 45, S. 128), aber beim SiO_2 treten dadurch Komplikationen ein, daß das Siliciumatom viel voluminoser ist als das Sauerstoffatom, da es eine Elektronenschale mehr besitzt. Deshalb wird sein Kern die Außenelektronen weniger festhalten und sie werden sich mehr zum Sauerstoff hinneigen; sein elektrisches Außenfeld wird gedehnt und dadurch der Anlagerung weiterer Moleküle zugänglich gemacht. Hierdurch entsteht die Polymerisation der SiO_2-Molekule und ihre schwierige Trennbarkeit durch Hitze.

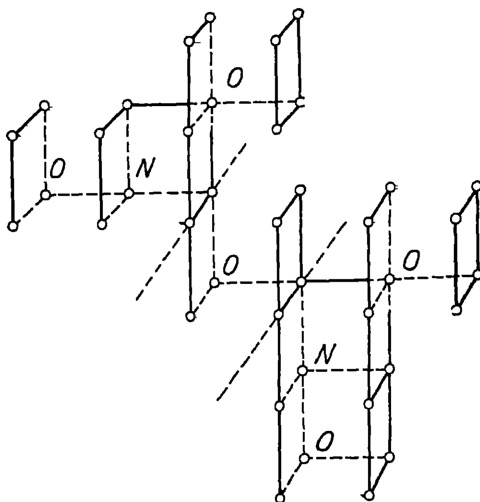


Fig. 40. Stickstoffpentoxyd, N_2O_5

Fur das Kohlendioxyd zieht ubrigens W. MADELUNG[1]) außer der Formulierung nach der Oktett-Theorie (Formel I) noch eine solche in Frage, bei der das Kohlenstoffatom mit einer geringeren Anzahl von Elektronen als acht in Verbindung steht, z. B die Formel II, in der sich der Kohlenstoff in einem Quartett befindet.



Diese Formel scheint ihm den Vorzug zu verdienen, weil in ihr die Elektronenhulle des Sauerstoffs eine weniger starke Verzerrung erleidet als in I., weil ferner eine Oktettformulierung des Kohlenstoffs bei Verbindungen mit dreifacher Bindung, wie Acetylen, noch schwieriger ist und schließlich, weil angeblich bei Verbindungen des Bors, die denen des Kohlenstoffs ja recht ahnlich sind, eine der Formel I. entsprechende Elektronenkonstitution nicht formuliert werden konne.

Für die Oktettvalenzformeln des Phosphors und seiner Verbindungen seien nur einige Beispiele in den Figuren 41 bis 43 wiedergegeben (LANGMUIR), die wohl ohne weiteres verstandlich sind.

LANGMUIRS Oktettformel fur Schwefel, S_8, ist nicht sehr uberzeugend. Die Formeln der anderen Elemente der ersten beiden Perioden ergeben sich jedoch als sehr einfach, ebenso diejenigen ihrer einfacheren Verbindungen. In den langen Perioden lassen sich dagegen die Formeln der Verbindungen ofters nicht ohne

[1]) J pr. Ch 111, 108 (1925).

weiteres nach der Oktettvalenztheorie deuten; z. B. enthalten Verbindungen des Chroms, Mangans, Eisens und Kobalts zuweilen ungerade Anzahlen von Elektronen, die sich also nicht zu Paaren vereinigen lassen[1]). Dies hängt vielleicht mit der wechselnden Valenz dieser Elemente zusammen, für die LANGMUIR die

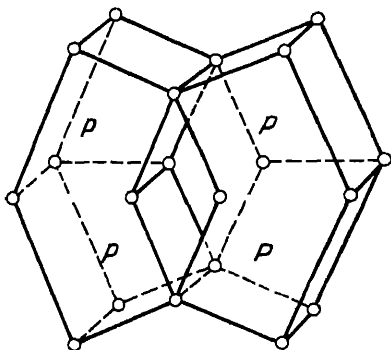


Fig. 41. Phosphormolekül, P_4

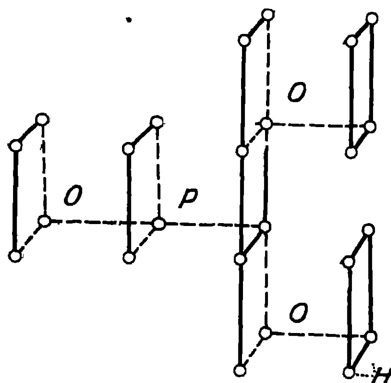


Fig 42 Metaphosphorsäure, HPO_3

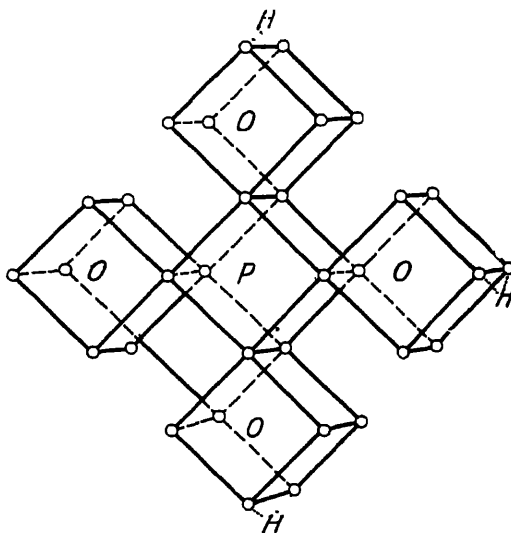


Fig 43. Orthophosphorsäure, H_3PO_4

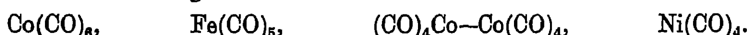
Erklarung gibt, daß sich gewisse Elektronen aus der außersten Schale in eine nicht ganz erfüllte innere zurückziehen konnen. Die Oktett-Theorie rechnet aber nur mit

[1]) Durch eine etwas andere Anordnung der Elektronen im Atom vermeidet C. BURY, J. Am. Soc. 43, 1602 (1921), auch diese Schwierigkeit Ein näheres Eingehen auf diese Atomstrukturfragen ist hier nicht moglich, weil ein direkter Zusammenhang mit der Valenzfrage nicht besteht. Das Versagen der ursprünglichen LANGMUIRschen Theorie bei den Verbindungen der Schwermetalle wird ubrigens auch von S MIALL, Chem Age 6, 7 (1922), betont

den in der äußeren Schale verfügbaren Elektronen. Immerhin ist in den höheren Oxydationsstufen dieser Metalle Oktettanordnung möglich; aber die Oktett-Theorie führt hier zu etwas gezwungenen Annahmen.

Vorschläge für die Verteilung der Elektronen in verschiedenartigen Verbindungen, wie Chloriden, Oxyden, Carbonaten, Nitraten, Sulfaten, Perchloraten, Sulfiten, Nitriten vgl. auch J. J. THOMSON[1]).

§ 86. Oktett-Theorie der Metallcarbonyle. Auch im Reiche der Koordinationsverbindungen scheint die Betrachtung der Elektronenstruktur für die Betätigung der Nebenvalenz Ausblicke zu eröffnen, die früher unverständliche Tatsachen erklären. So kennt man als maximale Anlagerungsprodukte des Kohlenoxyds an Metalle die Verbindungen



$Co(CO)_6$, $Fe(CO)_5$, $(CO)_4Co{-}Co(CO)_4$, $Ni(CO)_4$.

Nimmt man an[2]), daß das Metall sich mit je zwei Elektronen jeder Carbonylgruppe paart, so versammelt es in jedem der obigen Fälle eine Elektronenhülle um sich, die derjenigen des nächsthöheren Edelgases entspricht. In gleicher Weise läßt sich die Stabilität der Verbindungen des Fe'', Co''', Rh''', Pd'''', Ir''' und Pt'''' mit sechs Koordinationsgliedern erklären. Im $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ und $[PtCl_6]K_2$ z. B. ergibt die Zuzählung von 12 Elektronen (6 Dubletts) zu denen des Metalls die Gesamtzahl von 36 bzw. 86 Elektronen, d. h. die dem Krypton bzw. dem Niton zukommende Zahl. Es muß jedoch hier bemerkt werden, daß bei allen hexamminbildenden Metallen der linken Hälfte des periodischen Systems, und auch bei vielen, selbst starken Amminbildnern, wie Cr''', eine Aufrundung zur Edelgasschale bei der Ammoniakanlagerung nicht statthat. Ob die Koordinationsverbindungen dieser Art durch Elektronenbindung bedingt sind, dürfte durchaus nicht erwiesen sein.

Weitgehende Übereinstimmung mit den Gedanken LANGMUIRS über die Metallcarbonyle zeigen die mehr ins einzelne gehenden Ausführungen von A. A. BLANCHARD und W. L. GILLILAND[3]), die ein genaues Bild der Kovalenzformeln dieser Verbindungen aufzeichnen (Fig. 44).

In diesen bedeutet der Punkt im Zentrum des Achtecks die Projektion eines Elektronenpaares in der polaren Achse. Die Ecken sind die Projektionen der acht seitlichen Elektronenpaare einer Außenschale von 18 Elektronen des Metallatoms. Die Zahlen bedeuten die Außenelektronen im unverbundenen Atom. In allen Fällen ist die Gesamtzahl der Elektronen gleich der Summe dieser Außenelektronen, und es wird so eine elektrostatisch gesättigte Struktur erreicht. Die Elektronenanordnung um jedes Metall entspricht stets einer 18-Schale, die acht Seitenpaare sind stets mit Carbonylgruppen verbunden. Wo nötig, sind deren Oktetts miteinander verbunden, so daß wieder die Oktettstruktur erhalten bleibt.

Diese Anordnung macht die Außenstruktur der Moleküle edelgasähnlich und erklärt ihre Beständigkeit, wie auch ihre Flüchtigkeit. Die Gesamtelektronenstruktur um alle Metallatome ist ganz gleichartig:



$(Fe_{26}\,2{-}8{-}8)18$ $(Co_{27}\,2{-}8{-}8)18$ $(Ni_{28}\,2{-}8{-}8)18$ $(Mo_{42}\,2{-}8{-}18)18$

[1]) J. Franklin Inst. 195, 764 (1923). — [2]) LANGMUIR, Science 1921, 65. — [3]) J. Am. Soc. 48, 880 (1926).

Die Verbindungen werden so vollkommen als Kovalenzverbindungen wieder-
;egeben, womit ihre chemischen Eigenschaften in bestem Einklang stehen. Kein
Atom hat Elektronen abgegeben, die Verbindungsbildung wird ausschließlich da-
lurch erreicht, daß Elektronen der Nachbaratome miteinander Paare bilden.

§ 37. **Kovalenz beim Wasserstoff.** Während also die Atome aller Arten von
Elektronenoktetts umgeben sind, macht der Wasserstoff, was wohl zu be-
nerken, ist, hiervon eine Ausnahme; er bildet niemals Oktetts. Wenn sich z. B.
n der Verbindung HCl die 7 Elektronen des Chlors durch das Wasserstoffelektron
um Oktett erganzen, so bleibt
ler Wasserstoffkern frei,
ielleicht ist er mit zwei oder
nit vier Elektronen des Chlor-
ktetts in näherer Berührung,
ber das Zentrum einer Elek-
ronengruppe bildet er nicht.
Ebenso kann bei der Bildung
es Wassers nur ein Oktett
ntstehen, das sich um das O-
.tom herum versammelt, ob-
ohl diese Verbindung drei
tome enthalt, bildet sie also
ur ein geschlossenes Elektro-
engebilde. Einzig der Wasser-
off ist imstande, so oktettlos
ı existieren.

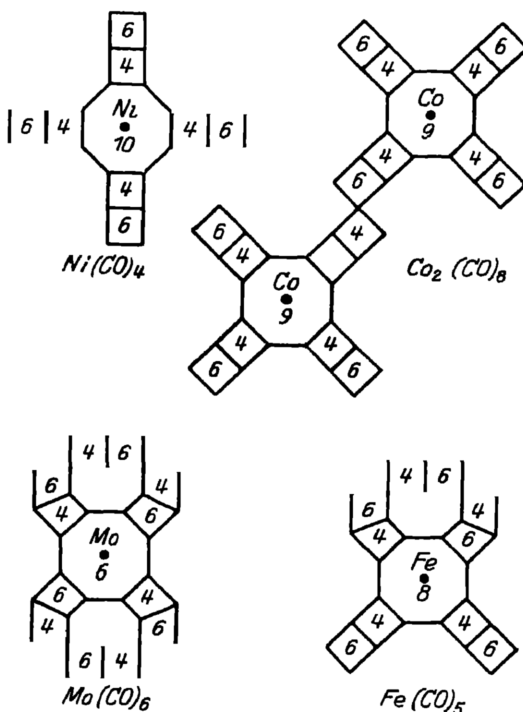


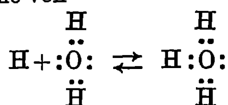
Fig. 44 Metallcarbonyle

Es ist aber, wie THOMAS M.
OWRY[1]) betont, beim Wasser-
off oft nicht ohne weiteres zu
itscheiden, ob seine Bindung
olar oder unpolar ist, d h ob
· mit keinem oder mit zwei
lektronen gebunden ist. Den
luorwasserstoff z. B.,
$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:$, kann man als unpolar ansehen, wenn man die beiden zwischen H und F
ehenden Elektronen als gemeinschaftliche betrachtet, man kann ihn aber auch
s polar auffassen, wenn man das Formelbild in H und $:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:$ trennt, die Elektronen
so dem Fluor überweist. Im ersten Fall truge der Wasserstoff noch zwei Elek-
onen, und die Formel ware nach alter Schreibweise H—F, im zweiten Fall hatte
ıs Wasserstoffatom ein Elektron an das Fluoratom abgegeben und die Formel
ıre H^+F^-. In Wahrheit kann man wohl auf das HF-Molekul beide Betrach-
ngsweisen mit gleichem Recht anwenden. Diese einzigartige Natur des Wasser-
offs macht es verstandlich, daß ein Streit auftreten konnte, ob man ihn den

[1]) Bl Soc. chim (4) **35**, 815 (1924).

Alkalimetallen oder den Halogenen zuordnen solle; seine Valenz ist alkaliartig, wenn man die polare Natur seiner Bindbarkeit bevorzugt, dagegen halogenartig, wenn er in unpolaren, z. B. Kohlenstoffverbindungen sich befindet.

Die besondere Valenzart des Wasserstoffs hängt ferner damit zusammen, daß das vom Valenzelektron befreite Atom einen nackten positiven Kern darstellt, der sich leicht mit jedem Elektronenpaar auch einer neutralen Kombination verkuppeln kann; während andere von Valenzelektronen befreite Atome, die ja immer noch einen Mantel von Elektronen um sich haben, hierzu nicht imstande sind. So erklärt sich die Tatsache, daß vorübergehend sogar ein Neonhydrid, NeH^+ oder $:\ddot{\underset{..}{Ne}}:H$ auftreten kann. So erklärt sich ferner die jetzt vielfach erwiesene Tatsache, daß in Lösungen von Säuren das Wasserstoffion nicht frei, sondern an Wasser gebunden vorhanden ist, im Sinne von



so daß sich z. B. die Dissoziation der Salzsäure nicht als $HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-$, sondern als $HCl + OH_2 \rightleftarrows OH_3{}^+ + Cl^-$ darstellt. Im Sinne der Kovalenz muß man sogar den Wasserstoff als zweiwertig betrachten, wie man von vierwertigem Sauerstoff schon lange gesprochen hat. Denn Formeln wie KHF_2 lassen sich nur deuten gemäß dem Schema



indem das Wasserstoffatom ein Elektron einem Fluoratom übertragen hat und der verbleibende positive Kern nun auch an einem Elektronenpaar eines zweiten Fluorions zu haften vermag. Es heißt das übrigens nicht viel anderes, als daß die Koordinationszahl des Wasserstoffs zwei ist (vgl. S. 131). Für Karbonsäuren hat man dies durch die Formulierung $R \cdot C\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}H$ schon früher zum Ausdruck gebracht und auch Polymerisationsprodukte, wie die bimolekulare Essigsäure,



finden so eine ungezwungene Konstitutionsdeutung. LOWRY führt noch eine ganze Reihe verschiedenartiger Tatsachen aus der organischen Chemie an, welche durch diese Art der Wasserstoffbindung eine plausible Erklärung finden.

Tautomerieerscheinungen bei Säuren erklären sich, wie LEWIS[1]) ausführt, sehr leicht daraus, daß der Wasserstoff mit seinen zwei Elektronen sich überall da anklammern kann, wo ein Elektronenpaar fehlt. Betrachtet man die Elektronenstruktur des Cyanions (I.) sowie die des Nitritions (II.), so ist ohne weiteres ersichtlich, daß die Derivate dieser Ionen in je zwei verschiedenen Formen vorkommen können, weil sich bei der Bildung der Säuren der Wasserstoff ebensogut an das C- wie an das N-Atom des CN-Restes anlagern kann, damit die Verbindungen

---

[1]) Trans. Faraday Soc. 19, 452 (1923).

HCN oder CNH bildend. Auch in dem ONO-Reste stehen verschiedene Elektronenpaare an verschiedenen Atomen für die Anlagerung zur Verfügung:



§ 38. **Kovalenz bei Edelgasen.** Bei den Edelgasen sollte die Bildung von Kovalenzverbindungen möglich sein, indem sich an ihre abgeschlossene Elektronenhülle Atome anlagern, die noch Elektronen zur Ergänzung brauchen. Vielleicht liegen solche Kovalenzverbindungen in den „Heliden" vor, Verbindungen, welche das Helium mit verschiedenen Elementen, wie Quecksilber, Jod, Schwefel und Phosphor unter der Einwirkung von Glimmentladungen oder bei Elektronenbombardement bilden[1]). Immerhin ist es auch möglich, daß diese Verbindungen Elektrovalenzverbindungen darstellen (vgl. unten), in Anbetracht der Formel des Quecksilberhelides, $HgHe_{10}$, ist dies aber unwahrscheinlich. Bereits SKAUPY[2]) hatte die Möglichkeit der Bildung kovalenter Verbindungen bei Edelgasen vorausgesehen, besonders solcher mit Sauerstoff und den Halogenen; ihr Ausbleiben hatte er auf die hohe Affinität der Atome dieser Elemente gegen ihresgleichen zurückgeführt. Andeutungen für die Möglichkeit der Valenzbetätigung der Edelgase findet sich, außer in der Hydratbildung und Wasserlöslichkeit, auch noch in der Größe der VAN DER WAALSschen Konstante a[3]), sowie im Auftreten gewisser Banden im Spektrum[4]).

Die bekanntesten Verbindungen der Edelgase sind deren Hydrate. Diese können aber, wenigstens bezüglich des Sauerstoffs, keine Kovalenzverbindungen sein, da ja dieser im angelagerten Wassermolekül an sich schon ein abgeschlossenes Oktett besitzt. Die Vereinigung erfolgt hier, wenn nicht durch Vermittelung des Wasserstoffs, jedenfalls auf Grund der Kraftfelder, die unter Mitwirkung der positiven Kerne und der umgebenden Elektronen sich bis an den äußeren Rand des Atoms wölben. Alle Edelgase, mit Ausnahme des Heliums, liefern solche Hydrate, und zwar steigt deren Beständigkeit mit zunehmender Kernladungszahl des Atoms. Die Menge der angelagerten Wassermoleküle ist wohl sterisch bedingt; beim Argon soll sie 4—5, beim Krypton 5, beim Xenon 6 oder 7 Moleküle betragen.

Elektrovalenzverbindungen können die Edelgase natürlich ohne weiteres nicht bilden, da ihre Elektronenhüllen schon an sich den stabilen Zustand besitzen. Dagegen wären solche denkbar, wenn die Edelgase trotzdem irgendwie genötigt werden könnten, Elektronen aufzunehmen oder abzugeben. Die Aufnahme von Elektronen scheint nicht erfolgen zu können, die Edelgase können also niemals elektronegativ fungieren. Es ist aber möglich, ihnen Elektronen zu entziehen, und zwar um so leichter, je höher ihre Atomnummer ist. Sie könnten sich dann also elektropositiv betätigen und würden wohl am leichtesten mit Fluor reagieren[5]). Ein solcher Elektronenentzug kann durch elektrische Anregung vorgenommen werden

---

[1]) MANLEY, Nature **114**, 861 (1924), **115**, 337, 948 (1925); JOOS, Naturw **13**, 697 (1925), BOOMER, Nature **115**, 16 (1925), Pr. Roy. Soc. Ser. A **109**, 198 (1925), LIND und BARDWELL, Science **61**, 344 (1925). — [2]) Z. Phys. **3**, 408 (1920) — [3]) v. ANTROPOFF, Z Elektroch **25**, 269 (1919). — [4]) GERLACH, Materie, Elektrizität, Energie. Dresden **1923**, 169 — [5]) KOSSEL, Ann. Phys (4) **49**, 354 (1916)

Schließlich muß darauf hingewiesen werden, daß nicht alle Formen des Heliums eine Valenzvorgängen unzugängliche Elektronenhülle besitzen. Reaktionsunfähig ist das normale Helium (Parhelium), das einquantige, gekreuzte Elektronenbahnen besitzt, aber nicht das sog. Orthohelium, das ein- und zweiquantige, komplanare Elektronenbahnen hat und wahrscheinlich äußerst reaktionsfähig ist, jedoch nur eine sehr kurze Lebensdauer besitzt[1]), dies Orthohelium müßte elektropositiv sein und dem Wasserstoff oder den Alkalimetallen ähneln, da es in seiner äußeren Bahn ein einziges Elektron trägt.

§ 39. **Die alte Valenz und die Kovalenz.** Es ist sehr bemerkenswert, daß die „Valenz" der Elemente in keinem inneren Zusammenhang zu der Anzahl der Elektronenpaare (Kovalenzen) steht, mit denen sie in den unpolaren Verbindungen zusammentreten Es mag dies zufällig hier und da der Fall sein, z. B. im Kohlendioxyd, Fig. 45, wo der Kohlenstoff mit vier Elektronenpaaren am Sauerstoff haftet, und letzterer mit zwei solchen am Kohlenstoff. Aber z. B. bei den Oxyden des Stickstoffs (S. 120) ist die Kovalenz in allen Fallen gleich vier. Man hat daher durchaus zu unterscheiden zwischen der Elektrovalenz, als der Zahl, welche angibt, wieviel Elektronen zur Bildung eines Oktetts aufgenommen oder abgegeben werden müssen, und der Kovalenz, d. h. der Zahl der bindenden Elektronenpaare, welche schließlich die Bindeflachen der Oktetts besetzen. Nur beim Kohlenstoff ist die Valenzzahl mit der Kovalenzzahl identisch. Aber mit Hilfe der Kovalenzen kann man auch solche Verbindungen formulieren, die, wie ClO_2, NO_2 oder S_2Cl_2, mit den üblichen Valenzen der alten Theorie nicht gedeutet werden konnen. Innerhalb der ersten beiden Perioden erweist sich die maximale Kovalenzzahl ubrigens als stets identisch mit der WERNERschen Koordinationszahl, außer beim Silicium und SF_6, wo die Koordinationszahl 6 vorliegt. Fur Verbindungen mit der Koordinationszahl 6 ist mit den Oktetts nicht mehr auszukommen. LANGMUIR verzichtet hier auf Deutung durch Gruppierung der Elektronen und erklart diese Koordinationsverbindungen durch elektrostatische Anziehung, also in nicht anderer Weise wie frühere Autoren — Über die Beziehungen zwischen der alten Valenzzahl und der Zahl der Kovalenzen vgl. weiter S 131.

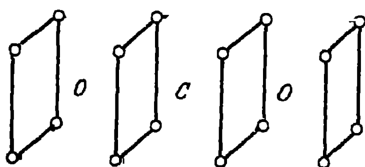


Fig. 45 Kohlendioxyd

In noch umfassenderer Weise als LEWIS und LANGMUIR fuhrt J. J. THOMSON[2]) den Gedanken der Bindung durch Elektronenpaare nicht nur fur die unpolaren, sondern auch fur die polaren Verbindungen durch (vgl. S. 145). Der Übergang zwischen beiden Arten wird dadurch noch deutlicher und der Vergleich der alten Bindestrichformeln mit den Zellenformeln noch übersichtlicher Auch THOMSON geht von der Ansicht aus, daß die Sattigung der Atome durch Bildung von Zellen vollzogen wird, an deren Ecken acht Elektronen sitzen. Es ist dabei zu beachten, daß THOMSONS Zellen nicht unbedingt Würfel sein mussen, sondern auch Polyeder von der S 146 wiedergegebenen Art, die auch Dreiecksflächen besitzen, also auch die gemeinsame Bindung zweier Zellen durch drei Elektronen gestatten

Wenn bei der Verbindungsbildung nur eine Zelle entsteht, die Summe der Elektronen der Verbindungskomponenten also nur acht beträgt (HCl, NH_3), so ist die Zahl der von einem

[1]) FRANCK und KNIPPING, Z. Phys. 1, 320 (1921). — [2]) Phil Mag. (6) 41, 531 (1921).

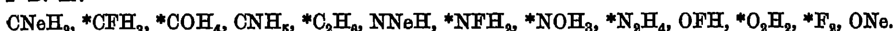
Atom aufnehmbaren bzw. von ihm zum Zellbau beigesteuerten Elektronen gleich der alten Valenz. Entstehen aber zwei Zellen, so kann auch eine Elektronensumme, die nicht gleich acht ist, den Zellenbau vervollständigen. Liegen zwei Zellen mit einer Fläche aneinander, die vier Elektronen trägt, so kann das ganze System mit Hilfe von zwolf Elektronen aufgebaut werden und wird dann dem LEWISschen Modell des Sauerstoffmoleküls (S. 117) gleichen: zwei Wurfel beruhren sich mit einer Fläche Dieser Fall wäre der Elektronenzahl nach möglich bei den Kombinationen:


CNe, CFH, *COH_2, CNH_3, *C_2H_4, N_2H_2, NOH, NF, *O_2.

Liegen jedoch die beiden Zellen mit einer Dreiecksfläche aneinander, so wären 13 Elektronen erforderlich. Dies könnte eintreten bei:


O_2H, CNH, CFH_2, COH_3, CNH_4, C_2H_5, NNe, NFH, NOH_2, N_2H_3, OF.

Beruhren sich schließlich beide Zellen mit einer Kante, so enthält der Bau 14 Elektronen, z B. in:


$CNeH_2$, *CFH_3, *COH_4, CNH_5, *C_2H_6, NNeH, *NFH_2, *NOH_3, *N_2H_4, OFH, *O_2H_2, *F_2, ONe.

Beobachtet wurden nur die mit einem Stern bezeichneten Verbindungen Aneinanderlagerung von Dreiecksflächen findet also wohl nicht statt (vielleicht im Benzol?), demnach ist die Würfelform der Zelle wohl der von THOMSON noch in Betracht gezogenen (S. 146) vorzuziehen. Es existiert ferner keine der nach dem Schema möglichen Verbindungen der Edelgase, offenbar deshalb, weil diese in sich bereits Achterzellen bilden, die keine merkliche Gleichgewichtsverschiebung ertragen. Die Theorie will auch nicht behaupten, daß alle nach dem Bauschema denkbaren Verbindungen wirklich existieren; sie will vielmehr den Bau der existierenden erklären.

Es ist ersichtlich, daß die Aneinanderlagerung mittels Kante der sogenannten einfachen Bindung entspricht, diejenige mittels Vierecksfläche der sogenannten doppelten. Die Kantenlagerung entspricht also dem alten Valenzstrich, nach der neuen Valenzauffassung ist aber die Zahl der Bindungen gleich der Anzahl von Elektronen, welche zwei Atome gemeinsam haben Die Zahlenausdrucke für beide Valenzauffassungen sind durchaus verschieden[1])

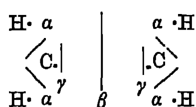
Das alte, strichartige Symbol der Valenz konnte etwa auch aus der Elektronenformel abgelesen werden, die N. BOHR[2]) dem Wasserstoffmolekül gibt, in dem bekanntlich die beiden Elektronen der einzelnen Atome in einer gemeinsamen Kreisbahn sich bewegen, deren Flache senkrecht auf der Verbindungslinie der beiden positiven Kerne, also auf dem „Valenzstrich", liegt Aber schon beim Kohlenstoffatom versagt diese Anschauung, die BOHR noch in folgender Art durchzufuhren versuchte · Die Konfiguration des Methans wird durch ein regulares Tetraeder dargestellt, in dessen Mitte der Kohlenstoffkern und in dessen Ecken die Wasserstoffkerne sich befinden. Die chemischen Bindungen bestehen dann aus vier Bahnen, in denen je zwei Elektronen um die vom Mittelpunkte nach den Ecken gerichteten Achsen kreisen. Die nach diesen führenden Achsen sollten also den Valenzrichtungen entsprechen, die Elektronen demnach die Rolle der Valenzen ubernehmen Nun haben aber DEBYE und SCHERRER[3]) am Diamant nachgewiesen, daß die auf Grund der Annahme solcher Bahnen vorauszusehenden

[1]) Eigentumliche Wertigkeiten, die sich durch Veranderung der Atome auf chemischem Wege nicht erzielen lassen, finden sich bekanntlich bei elektrischen Strahlungserscheinungen. Diese stehen nun mit der Theorie vom Elektronenbau des Atoms ganz im Einklang. Es lassen sich keine hoheren positiven Wertigkeiten hervorrufen, als durch Entfernung aller Außenelektronen entstehen konnen, z. B. ist Wasserstoff nie hoher als einfach positiv geladen Fertige Molekule konnen nur dann negative Ladungen aufnehmen, wenn ihre Bestandteile mittels Wurfelflachen aneinander gebunden sind, da dann noch Kantenverbindung verbleibt, ehe das Molekul ganzlich zerfallt Auf diese Ausfuhrungen THOMSONS kann hier nur kurz hingewiesen werden

[2]) Phil Mag (6) 26, 857 (1913). — [3]) Phys Z. 19, 474 (1918).

Reflexionserscheinungen von Röntgenstrahlen nicht auftreten, und sie schlossen daraus, „daß im Diamant nach Analogie mit dem H_2-Molekül gebildete Elektronenringe nicht existieren". Daß die Richtung der valenzbedingenden Kraft, die durch den „Valenzstrich" wiedergegeben wird, nicht von der Bahn eines Elektrons verursacht werden kann, wenn doch die Verkettung durch mehrere Elektronen geschieht, ist nach dem Gesagten wohl verständlich.

Was die „Doppelbindung" anbetrifft, die wir nun als zweifach kovalente Bindung (oder als einfach kovalente und einfach elektrovalente, vgl S. 187) anzusehen haben, und die im ersteren Falle unter Aneinanderlagerung zweier Würfelflächen von Oktetts sich vollzieht, so hatte bereits McClelland[1]) in ihr den Ausdruck einer Vereinigung von Elektronen auf einem gemeinsamen Ringe gesehen, jedoch geglaubt, daß sie nicht alle verfügbaren Elektronen umfasse, woraus ihr „ungesättigter" Charakter resultiere. Nach seiner Meinung besteht die Valenzbetätigung, die sich in der Bindung freier Atome zu Molekülen äußert, in einem Hinaustreten je eines Elektrons eines Atoms von dessen äußerem Elektronenkreis auf einen noch weiteren Kreis, der um die Verbindungslinie der beiden Atome gezogen ist. Die auf diesem Kreise schwingenden Elektronen bilden das Band zwischen den beiden Atomen Ist die Verbindung gesättigt, so enthält der anfängliche, äußere Kreis kein Elektron mehr, ist sie aber noch ungesättigt, so sind auf diesem Kreise noch Elektronen verfügbar In diesem Sinne wird die Konstitution des Äthylens durch das folgende Schema wiedergegeben, in dem α die Elektronenkreise versinnbildlicht, die sich zwischen C und H befinden, β denjenigen zwischen C und C, γ schließlich den Kreis des den ungesättigten Charakter bedingenden Elektrons.



Diese Auffassung erklärt ganz gut, daß die ursprüngliche Stellung des Elektrons im freien Atom diejenige nach Eingang der Valenzbindung nicht stark beeinflußt (Gleichwertigkeit der vier H-Atome im NH_4Cl). Sie läßt auch eine Erklärung dafür offen, warum ungesättigte Verbindungen wie CH_3 nicht beständig sind, dagegen solche wie C_2H_4 bestehen. in letzteren handelt es sich um ein Paar von Einzelelektronen, die sich gegenseitig wohl beeinflussen, im CH_3 aber um ein in seiner Aktivität nicht gehemmtes Einzelion. Es läßt sich ferner eine Erklärung für die Natur der Partialvalenz geben, auf die hier nur hingewiesen sei

Auch v Weinberg[2]) sieht die „doppelte Bindung" nicht als eine engere Bindung der Atome im Sinne von >C< >C< an, also auch nicht als hervorgerufen durch eine Aneinanderkettung derselben durch eine höhere Zahl von Elektronen als in der einfachen Bindung Er sieht in ihr vielmehr die Folge einer oszillierenden Bewegung der Atomkerne, bei der zwei Valenzen eines Atoms zwei solche eines Nachbaratoms abwechselnd sättigen oder zu sättigen versuchen Es müssen also hierbei alternierend freie Valenzen auftreten, und der Grad ihrer Wirksamkeit (Additionsfähigkeit, Lichtabsorption) wird von der Amplitude und Frequenz der Schwingungen abhängen, die wiederum mit der Beweglichkeit des ganzen Moleküls zusammenhängt. Das Zustandekommen der Oszillationen stellt er sich vor als Folge der kombinierten Abstoßung der positiven Kerne und der Anziehungskraft der „Valenzen". Die Richtigkeit der Annahme der „Doppelbindung" als Schwingungszustand der Atomkerne glaubt v Weinberg wahrscheinlich gemacht durch folgende Tatsachen:

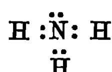
1. Auftreten der Doppelbindungen ist stets mit Aufnahme von Energie verbunden
2. Bei Gegenwart von Doppelbindungen ist das Molekularvolumen vergrößert
3. Absorptionsspektra treten nur bei denjenigen organischen Verbindungen auf, die Doppelbindungen enthalten.

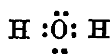
[1]) Phil. Mag. (6) 29, 192 (1915), 30, 665 (1915) – [2]) Ber 52, 928 (1919)

4. Intramolekulare Umlagerungen, und 5. WALDENsche Umkehrung sind an die Gegenwart von Doppelbindungen gebunden.

6. Doppelbindungen zeigen einen erheblichen Einfluß auch auf die Lockerung der ihnen naheliegenden Molekülgruppen u. a. m. Eine spezielle Durchführung seiner Theorie gibt er am Molekül des Benzols.

Zahlenbeziehung zwischen der Gesamtelektronenzahl eines Atoms und derjenigen seiner Kovalenzen besteht, wie WILLIAM A. NOYES[1]) ausführt, insofern, als bei Verbindungen, die ausschließlich Kovalenzen enthalten, die Summe der „gemeinschaftlichen Elektronenpaare plus den nicht zwei Atomen gemeinschaftlichen Elektronen gleich der Zahl der Valenzelektronen des betreffenden Atoms ist". Im Ammoniak sind z. B. am Stickstoff zwei freie Einzelelektronen und drei Paare „gemeinschaftlicher" Elektronen,





entsprechend den fünf Valenzelektronen dieses Elementes. Ebenso sind im Wasser vier freie Elektronen und zwei gebundene Paare, entsprechend den sechs Valenzelektronen des Sauerstoffs. Daß ein Elektronenpaar in dieser Summe ein freies Einzelelektron vertritt, rührt natürlich daher, daß nur ein Elektron dieses Paares aus dem in Frage kommenden Atom stammt.

Die Anzahl von Kovalenzen, also von solchen Elektronenpaaren, die zwei Atomen gemeinsam sind, laßt sich somit aus den gewöhnlichen Formeln auch bei Kenntnis der Elektrovalenz der Atome nicht ohne weiteres ablesen. Ihre Berechnung gelingt aber nach J. LANGMUIR[2]) nach der Gleichung:

$$e = 8n - 2p \quad \text{bzw.} \quad p = \tfrac{1}{2}(8n - e). \tag{1}$$

Hierin bedeutet e die Zahl der in den Außenschalen sämtlicher Atome der Verbindung vorhandenen Elektronen, n bedeutet die Zahl der Oktetts und p diejenige der Kovalenzen. Im Kohlendioxyd z. B. (Fig. 45) ist $n = 3$; $e = 4 + 2 \times 6 = 16$, daher $p = 4$. Für den Fall der Gegenwart von Wasserstoffatomen, die ja keine Oktetts bilden, sondern nur in solche eintreten (vgl. S. 126), ist diese Gleichung zu verändern. Bezeichnet man die Gesamtzahl der Kovalenzen mit v, so wird

$$v = p + H\text{[3])}.$$

Bedeuten C, N, O und Cl je eines der durch ihre Symbole wiedergegebenen Atome, so wird die Gleichung $p = \frac{1}{2}(8n - e)$ zu:

$$2p = 8(C + N + O + Cl) - (4C + 5N + 6O + 7Cl + H),$$

bzw. nach Vereinfachung und Substitution in $v = p + H$:

$$2v = 4C + 3N + 2O + Cl + H.$$

Zur selben Gleichung kommt man nun auch, wenn man, der gewöhnlichen Valenztheorie folgend, die Valenzen von C, N, O und Cl zu 4, 3, 2 und 1 ansetzt, d. h. gleich ABEGGS Kontravalenzen. Der Faktor 2 in der letzten Gleichung rührt dann daher, daß man bei der Addition jede Bindung doppelt zahlt, da man sie von

[1]) Z. phys. Ch. **130**, 323 (1927). — [2]) J. Am. Soc. **41**, 868 (1919), **42**, 274 (1920).

[3]) Zur gleichen Formel kommt später, jedoch unabhängig von LANGMUIR, C. A. KNORR, Z. anorg. Ch. **129**, 124 (1923).

jedem Atom ausgehen laßt. Die Formeln der gewohnlichen Valenztheorie stehen also dann in Übereinstimmung mit denen der Oktett-Theorie, wenn man dem Wasserstoff die Einheit der Valenz zuerteilt und diejenige jedes anderen Atoms gleich 8 — E setzt, worin E die Anzahl der Außenelektronen des Atoms bedeutet. Es entsteht jedoch überall da ein Unterschied in den Formeln der beiden Theorien, wo die gewöhnliche Theorie nicht die Kontravalenzen, sondern die anderen Valenzen in Rechnung setzt.

Einige Beispiele dienen zur Erläuterung, der einige interessante Folgerungen angeschlossen werden: Im Natriumchlorid ist $e = 1 + 7 = 8$; es wird ein Oktett gebildet, folglich ergibt Gleichung (1) $p = 0$. Es existiert keine Kovalenz Es muß jedoch infolge der Oktettbildung das Chloratom positiv und das Natriumatom negativ geladen sein. Hierin sieht LANGMUIR den Beweis, daß die beiden Ionen durch ihre elektrostatischen Krafte aneinanderhaften, und nicht durch gemeinsame Elektronen. Denn als gemeinsame Elektronen kommen ihm nur Elektronenpaare (Kovalenz) in Betracht. Ein einzelnes Elektron hält er offenbar fur unfähig, zwei positiven Kernen anzugehören. Es gibt also uberhaupt keine Natriumchloridmoleküle, sondern nur die Einzelionen, wie ja auch die Kristallanalyse durch Röntgenstrahlen im NaCl keine Moleküle erkennen läßt. Wenn in Losung und in Dampfform diese Ionen paarweise auftreten, so geschieht dies nicht, weil die „Moleküle" etwas anderes darstellen als die Summe der Ionen, sondern nur auf Grund der Wirkung elektrostatischer Anziehung, ohne weitere Veränderung, ohne daß Kovalenz auftritt. Es entspricht also hier die Valenz nicht der Zahl übergeführter Elektronen, sondern einer mit dieser Zahl nicht unbedingt identischen Einheitsmenge elektrostatischer Wirkung

Ein anderes Beispiel bietet das Ammoniumchlorid Nach Gleichung (1) ist dann $e = 16$, $n = 2$, also $p = 0$. Das N- und Cl-Atom ist durch kein Elektronenpaar miteinander verbunden Von den vier Wasserstoffkernen mögen sich drei an das Stickstoffoktett und einer an das Chloroktett heften, indem bei der Oktettbildung Stickstoff drei, Chlor aber eine negative Ladung aufnimmt Es entsteht so eine Kombination von NH_3 und HCl, der das Verhalten des Ammoniumchlorids bei höherer Temperatur entspricht. Vielleicht mag aber auch das Chlor infolge seiner hoheren negativen Belastung uberhaupt kein Elektron mehr aufnehmen, so daß sich alle vier Wasserstoffatome dem Stickstoff zuordnen, der nun vier Elektronenpaare erhalt und so eine Konfiguration annimmt, die dem Kohlenstoff im Methan ahnlich ist, wahrend das Chlor als negatives Ion verbleibt Ammonium- und Chlorion haben so keine Kovalenz gemeinsam, Stickstoff mit Wasserstoff dagegen deren vier, und das Ammoniumion ahnelt dem Methanmolekül, unterscheidet sich aber von ihm durch Ladung

Wendet man die Oktett-Theorie auf Atome an, deren Valenz nicht gleich 8—E ist, so gestalten sich die so entstehenden Strukturformeln recht verschieden von denen der gewohnlichen Valenztheorie; sie entsprechen aber dem Verhalten der Verbindungen recht gut und erklaren auch gewisse Komplexverbindungen, wie die Ammoniumverbindungen, ohne Zuhilfenahme besonderer Annahmen, die WERNERS Theorie nötig hat.

Nach der gewohnlichen Theorie unterscheiden sich die Valenzen eines Elementes, das verschiedene Valenzstufen besitzt, meist um zwei Stufen, nach der Oktett-Theorie um eine. Die erstere verlangt z B. in der Reihe HClO, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$ die Bindung jedes O-Atoms durch eine Doppelbindung, die letztere durch eine Kovalenz. Die Elemente besitzen nach der Oktett-Theorie in ihren Verbindungen folgende Kovalenzzahlen·

Edelgase, Alkalien, Erdalkalien· 0
Kohlenstoff: 4. In einigen Ausnahmefällen (CaC_2, Triphenylmethylderivate) 3
Sauerstoff: 1 und 2, in Peroxyden: 3
Fluor. 0 oder 1.

Phosphor: meist 4, zuweilen 3, selten 0.

Schwefel und Chlor: verschiedene Werte von 0 bis 4.

Stickstoff: meist 3, in Verbindungen des sogenannten fünfwertigen Stickstoffs 4, in einigen wenigen anderen Verbindungen: 2. Dazu ist speziell zu bemerken:

§ 40. Kovalenz und Eigenschaften. Zum trikovalenten Stickstoff. – Bei Annahme der Kovalenz 3 für Stickstoff sind die gewöhnlichen Strukturformeln mit denen der Oktett-Theorie in Übereinstimmung, gemäß der obigen Gleichung $2\,v = 4\,C + 3\,N + 2\,O + Cl + H$. Die Oktett-Theorie gibt nun auch eine gute Erklärung für die stereochemischen Verhältnisse der Stickstoffverbindungen, wenn man Tetraederstruktur des Stickstoffoktetts in Betracht zieht. Nimmt man die acht Oktettelektronen auf den Ecken eines Würfels an, so ist ihre paarweise Wirkung, wie sie für Kovalenz verlangt wird, zwar denkbar, aber nicht so plausibel, als wenn man je zwei derselben zusammenrückt, so daß im ganzen ein Tetraeder gebildet wird, an dessen Ecken je ein solches Elektronenpaar steht. (Vgl. auch S. 117) Nimmt man die Möglichkeit eines Überganges zwischen Würfel- und Tetraederstruktur an, so mag im trikovalenten Stickstoff die Elektronenanordnung die folgende sein:

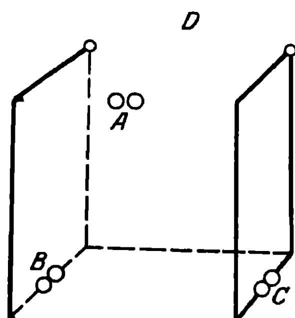
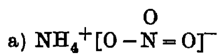
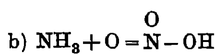


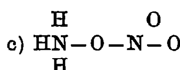
Fig. 46. Trikovalenter Stickstoff

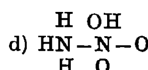
Drei Elektronenpaare, A, B, C, den drei Kovalenzen entsprechend, sind auf Tetraederecken gelegen, das vierte, D, auf Würfelecken. Die Isomerie der Aldoxime, Ketoxime, Hydrazone, Diazoverbindungen usw. ist durch diese sterische Anordnung gut erklärlich. Für die Nichtexistenz isomerer Amine der Formel $NR_1R_2R_3$ wird von LANGMUIR ein Austausch der Stellung der tetraedrischen und der Würfeleckenelektronen verantwortlich gemacht.

Zum tetrakovalenten Stickstoff. – In $(CH_3)_4N \cdot OH$ ist $e = 40$, $n = 6$, also $p = 4$; der Stickstoff ist tetrakovalent. Wie beim Ammoniumchlorid das Chlor, so ist hier das Hydroxyl negatives Ion und ohne Elektronenbindung mit dem Ammoniumradikal. Daher der stark basische Charakter. Isomerien sollten wie beim vierwertigen Kohlenstoff vorkommen, was ja auch der Fall ist. Auch das chemische Verhalten läßt sich auf Grund der Oktett-Theorie beurteilen. So kommen theoretisch für das Ammoniumnitrat, das vier Kovalenzen enthalten soll, die folgenden Oktettformeln in Betracht:



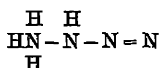






In Form a) würde die Verbindung den Salztypus besitzen und hohen Schmelzpunkt haben, etwa wie KNO_3. Form b) entspricht der Möglichkeit der Dissoziation in Ammoniak und salpetrige Säure. Die Formen c) und d) sind mit der gewöhnlichen Valenztheorie nicht vereinbar,

sie erklären aber möglicherweise den niederen Schmelzpunkt des Ammoniumnitrats, bzw. seinen thermischen Zerfall. Dieser sollte nach c) zu N=O=N, nach d) zu N=N=O führen. Die Konstitution des N_2O wird aber nach der Oktett-Theorie durch N=N=O besser wiedergegeben, deshalb ist d) wohl die dem geschmolzenen Ammoniumnitrat zukommende Form. – In ähnlicher Weise kann das schon bei 110° schmelzende Ammoniumazid am besten als



gedeutet werden.

Vielleicht kann man mit Hilfe der Oktett-Theorie den Unterschied zwischen dem leichtschmelzenden Ammoniumnitrat und dem nicht unzersetzt schmelzenden Ammoniumsulfat dadurch erklären, daß der Stickstoff im Nitrat-Ion einem Sauerstoffatom gegenüber eine doppelte Kovalenz zeigt, während im Sulfation alle vier Sauerstoffatome durch einfache Kovalenz mit dem Schwefelatom in Berührung stehen. Die gewöhnliche Valenztheorie verlangt für beide Anionen doppelte Sauerstoffbindung, ist also nicht imstande, solche Verschiedenheiten im Verhalten zu erklären.

Zur Oktett-Theorie beim Kohlenstoff. – Bei den Kohlenstoffverbindungen, deren Hauptelement keinen ausgesprochen elektrischen Charakter hat, spielt es für die Elektronenverteilung eine geringe Rolle, ob dasselbe das positive Glied der Verbindung bildet, wie im Tetrachlorkohlenstoff, oder das negative, wie im Methan. Die charakteristische Eigenschaft positiver Elemente, Elektronen abzudrängen, und der negativen, solche anzuziehen, tritt beim Kohlenstoff nur wenig hervor. Derselbe hat im CCl_4 seine Elektronen nicht gänzlich verloren und hat im CH_4 nicht neue gewonnen, sondern die Elektronen sind nur mehr oder weniger verschoben worden. Im Wasser dagegen, einer ausgesprochen heteropolaren Verbindung, sind die Elektronen des Wasserstoffs völlig auf den Sauerstoff überführbar, so daß Ionen entstehen können. Zwischen dem Extrem der Ionenbildung und des gänzlichen Mangels an Elektronenverschiebung sind beim Kohlenstoff alle Zwischenstufen denkbar, teils infolge der Natur der vergesellschafteten Elemente selber, teils infolge von Induktion. Im Vergleich mit der Essigsäure ist z. B. die Chloressigsäure deshalb stärker, weil die Anziehungskraft des Chlors für Elektronen sich bis zu dem ionisierbaren Wasserstoffatom induktiv fortpflanzt, wodurch ihm leichter Elektronen entzogen werden. Weitere Ausführungen hierüber vgl. Kap. VIII.

Eine Anwendung der Oktett-Theorie auf die Betrachtung organischer Reaktionen geben auch GRANVILLE A. PERKINS[1]) für die unsymmetrische Addition an die Doppelbindung, sowie HOWARD IRVING COLE[2]) für die Dissoziation des Hexaphenyläthans. Vor allem aber vgl. die Anwendungen in Kap. VIII.

Oktett-Theorie der Säuren, Basen, Salze. – Im Kaliumhydroxyd oder Bariumhydroxyd befinden sich nach der Oktett-Theorie aus den gleichen Gründen wie S. 132 für Natriumchlorid angeführt, nur Ionen, auch in festem Zustande, es liegen keine bindenden Elektronenpaare (Kovalenzen) vor. Ebenso ist das Tetramethylammonium-Radikal nur als Ion beständig; in ihm beteiligen sich nämlich die vier CH_3-Gruppen an allen vier Elektronenpaaren des Stickstoffoktetts; daher bleibt auch hier kein Paar übrig, durch welches der Sauerstoff gekettet werden konnte, es besteht keine Kovalenz. Ähnliches gilt für die Radikale der starken Basen $(P(CH_3)_4)OH$ und $(S(CH_3)_3)OH$. Diese Körper sind also, obgleich Basen, salzähnlich. Dagegen vermittelt im HCl-Molekül ein Elektronenpaar die Bindung des Wasserstoffkerns mit dem Chlorkern, es liegt Kovalenz vor. Dementsprechend ist flüssiger Chlorwasserstoff Nichtleiter. Bei Zutritt von Wasser wird die Kovalenz gelöst, indem sich der Wasserstoffkern des HCl einem Wassermolekül zuwendet und sich dem nichtgeketteten Elektronenpaar des

[1]) Philippine J. Science 19, 645 (1921); C.-B. 1923, I, 738. – [2]) Philippine J. Science 19, 681 (1921), C.-B. 1924, I, 736.

Sauerstoffatoms anschließt, weil der Sauerstoffkern geringere positive Ladung hat als der Chlorkern, also den H-Kern weniger abstößt So werden die H-Kerne zu hydratisierten H-Ionen und das von ihnen verlassene Chlor bleibt ebenfalls als Ion in Lösung. Auch die Oktett-Theorie führt also zu der jetzt von vielen Seiten, besonders z. B. von A. HANTZSCH vertretenen Auffassung, daß die Wasserstoffionen sich in hydratisierter Form in Lösung befinden.

Methan kann weder Säure noch Base sein. Wegen der Kleinheit der Ladung des Kohlenstoffkerns konnen die Wasserstoffkerne fest an ihn gebunden bleiben und nicht, wie die vom HCl, sich dem O des Wassers anschließen. Methan hat daher keine Saureeigenschaft. Es hat aber auch keine basische, denn es kann aus Wasser kein H mehr aufnehmen, weil bereits alle vier Elektronenpaare durh H besetzt sind.

Säuren sind also nach der Oktett-Theorie der Valenz Substanzen, deren Moleküle leicht Wasserstoffkerne abspalten, die noch nicht als Ionen in ihnen präformiert waren In Salzen dagegen sind die Ionen bereits im festen Zustande vorgebildet.

LANGMUIR gibt noch eine ganze Anzahl von Beispielen für Anwendungen der Oktett-Theorie, um Beziehungen zwischen Konstitution und chemischem Verhalten aufzuklären; deren Anführung würde jedoch hier zu weit führen Sehr interessant sind die physikalischen Vergleiche, welche LANGMUIR[1]) an Verbindungen aus verschiedenen Komponenten, jedoch gleicher Oktettanordnung anstellt. Solche Verbindungen zeigen sich in physikalischer Hinsicht häufig sehr ähnlich, vor allem in kristallographischer. Die „Kovalenz" ist also für die sterischen Eigenschaften der Verbindungen von besonderer Bedeutung. Gleiche Anordnung der Oktette findet sich z. B. in den Verbindungspaaren $NaF-MgO$; KN_3-KNCO, KNO_3-SrCO_3; $NaHSO_4-CaHPO_4$, $MnSeO_4$, $2\,H_2O-FeAsO_4$, $2\,H_2O$, die in der Tat weitgehende Isosterie miteinander aufweisen.

§ 41. Weitere Diskussion und Kritik der Oktett-Theorie. Die LEWIS-LANGMUIRsche Theorie ist von derjenigen KOSSELS dadurch unterschieden, daß sie gewisse Lokalisationen der Ladungen, sogar Bildung bestimmter sterischer Gebilde, annimmt, während KOSSEL seine Schlusse auf Grund der Annahme zieht, daß von einer Lokalisation der Ladungen abzusehen, dieselben vielmehr nur in ihrer Durchschnittswirkung zu betrachten sind, die an einer Stelle im Atominnern ihren Schwerpunkt hat. Die Oktett-Theorie geht also noch über die Frage hinaus, ob überhaupt eine Bildung von Achterschalen möglich und somit die Vorbedingungen für die Verbindungsbildung gegeben sind. Sie sucht noch die Frage zu beantworten, ob die Einzelbestandteile selbstandige Oktetts bilden, oder ob sie sich nur mit ihren Elektronen an den Oktetts anderer Atome mitbeteiligen. Überall dort, wo nichts anderes geschieht, als daß im Sinne von KOSSEL Schalenauffüllung zur Achterzahl statthat, entstehen nach der Oktett-Theorie Ionen, d. h. heteropolare Verbindungen, deren Bestandteile durch elektrostatische Krafte zusammengehalten werden. Überall dort aber, wo Mitbeteiligung der Atomelektronen an den Schalen anderer Atome dadurch stattfindet, daß die Bindung durch gemeinsame Elektronenpaare erfolgt (Kovalenz), entstehen Verbindungen, die hochstens einen geringen polaren Charakter aufweisen.

Hiergegen sind nun verschiedene Einwände erhoben worden. Derjenige von H. REMY[2]), daß es kein Kriterium dafur gibt, wann ein, zwei oder drei Elektronenpaare die Atombindung vermitteln und daß infolgedessen der Willkür in der Deutung der chemischen Verbindungen großer Spielraum gelassen wird, ist ja für

[1]) J. Am. Soc. 41, 1543 (1919). – [2]) Z. anorg. Ch 116, 255 (1921)

kompliziertere Verbindungen wohl zutreffend, kann aber natürlich nicht als Beweis für die Unrichtigkeit der Theorie angesehen werden (vgl übrigens S. 151), zumal REMY selbst eine Theorie der homöopolaren Bindung entwickelt (vgl. S. 159, 239), die der Oktett-Theorie sehr nahe steht.

Eine Einschränkung, der die allgemeine Gultigkeit der Theorie von der Wurfelkonfiguration der Elektronen, übrigens auch diejenige von KOSSEL unterliegt, ergibt sich, worauf E. CUY[1]) aufmerksam macht, aus der Tatsache, daß das Wassermolekül nach den Erfahrungen vieler Physiker, wie NERNST, DEBYE, RUBENS, HETTNER[2]) und anderer, sowie auch der Chemiker[3]) nicht symmetrisch, einachsig ist, sondern eine Dreiecksform besitzt. CUY nimmt deshalb auch für den Sauerstoff die Tetraederform an, welche LEWIS für den Kohlenstoff vorgeschlagen hatte (vgl. S. 117). Treten dann die Wasserstoffatome an die Ecken des Tetraeders, so erklärt sich die Asymmetrie des Wassermoleküls leicht Es ahnelt dann einem Methanmolekül, dem zwei Wasserstoffatome weggenommen sind. Ähnlich können dann auch die asymmetrischen Eigenschaften des Ammoniakmoleküls erklart werden. Nun hat ja LEWIS selbst für das Stickstoffatom die Moglichkeit der Tetraederkonfiguration zugegeben. Diese auch auf das Sauerstoffatom auszudehnen, wird gerne zugelassen werden.

Das hauptsachliche Bedenken, das gegen die LEWISsche Theorie geaußert werden kann, ist, daß die Elektronenlage im Molekül starker festgelegt ist, als das BOHRsche Atommodell es verlangt, nach dem eine vollkommen freie Beweglichkeit der Elektronen in Ellipsenbahnen vorliegen soll. Damit würde eine so starre Lage, wie sie z. B. oben für das Sauerstoffmolekül angenommen ist, nicht vereinbar sein, und aus diesem Grunde erkennt z. B C. A. KNORR[4]) die LEWIS-LANGMUIRsche Theorie nicht an. LEWIS selbst hatte anfangs auf die Annahme der Lagestarrheit der Elektronen besonderen Wert gelegt (vgl. S. 114). Spater[5]) hat er dann seinen Standpunkt geändert, indem er die BOHRsche Schwingungstheorie akzeptiert und die fixierten Lagepunkte nur als Schwerpunkte dieser Schwingungen ansieht. Mancherlei Versuche wurden trotzdem gemacht, sie in ihrer ursprünglichen Form zu retten. So hofft LORING[6]), daß die Anwendung der EINSTEINschen Relativitätstheorie die vorhandenen Widerspruche losen wird, ohne aber den Weg dafur zu zeigen. Möglicherweise, jedoch in noch nicht ersichtlicher Art, gelingt dies, wenn man annimmt, daß die Elektronen ihrerseits sehr kleine Kreisbahnen beschreiben, wodurch magnetische Wirkungen entstehen (Magnetonen)[7]) Schon LEWIS, der die Gultigkeit des COULOMBschen Gesetzes in den Dimensionen des Atoms bestritt, hatte es für moglich gehalten, daß das Elektron nicht nur eine elektrische Ladung, sondern auch einen kleinen Magneten (Magneton) darstelle, also den Gesetzen der reinen elektrischen Ladung nicht gehorchen musse, und daß daher die BOHRsche Anschauung[8]) nicht rein gultig sei[9]). Die genauere Darlegung dieser

[1]) Z. Elektroch. **27**, 371 (1921). — [2]) Verh phys Ges. 1916, 166 — [3]) Vgl D VORLÄNDER, Phys Z. **21**, 590 (1920). — [4]) Z. anorg. Ch **129**, 110 (1923). — [5]) Trans Faraday Soc. **19**, 452 (1923) — [6]) Chem N. **126**, 273 (1923). — [7]) Vgl. G. C. EVANS, Pr Am Acad **9**, 230, P LAURIE, Trans Faraday Soc **20**, 8 (1924). — [8]) Vgl PARSONS, Smithsonian Publication 2371, Washington 1915

[9]) MARTINET (Rev. Chim. pure appl **32**, 239 (1921), C.-B. 1921, III, 860) sieht sogar überhaupt das Wesen der homoopolaren Bindung darin, daß sie neben der elektrischen stets noch

Verhältnisse ist im Rahmen dieses Buches nicht möglich. Eine Stütze findet die Theorie von der Würfelanordnung der Elektronen (oder ihrer Schwerpunkte) wohl in den Untersuchungen von BORN und LANDÉ[1]), welche auf rein physikalischem Wege, im Zusammenhang mit der Kompressibilität der Atome, eine solche Anordnung nachweisen konnten. Wenn auch die Elektronen der Edelgase nicht in Würfelecken festliegen, so bewegen sie sich doch wenigstens so, daß sie zueinander stets oder wenigstens häufig Würfelsymmetrie besitzen.

Die Mehrzahl der Chemiker umgeht aber jetzt den Widerspruch zwischen der BOHRschen und der ursprünglichen LEWISschen Auffassung dadurch, daß sie die LEWISschen Lagepunkte als Gleichgewichts- und Durchschnittslagen betrachten und zulassen, daß die Elektronen selbst sich in Oszillation oder Rotation in Ellipsen oder CASSINIschen Kurven befinden[2]). Es gilt dies auch für die mehreren Atomen gemeinsamen Elektronen[3]) Auch LEWIS selber[4]) hat sich jetzt dieser Ansicht ausdrücklich angeschlossen. Daß aber hier noch ein ungeklärter Punkt bleibt, ist offensichtlich, denn das LEWISsche Modell hat gerade auf Grund seiner Starrheit die größten Erfolge erzielt.

§ 42. Die unpolare Bindung bei Annahme bewegter Elektronen. Einige Forscher haben sich über die Bewegung, welche die Elektronen in unpolaren Verbindungen ausführen, genauere Vorstellungen gemacht, die dann zu einer näheren Charakterisierung dieser Verbindungen führen. Solche Vorstellungen entwickelt C. A. KNORR[5]). Im Endbild stellt sich dann trotz der Voraussetzung bewegter Elektronen eine beträchtliche Ähnlichkeit mit der LEWIS-LANGMUIRschen Formulierung heraus. KNORR nimmt, wie LEWIS und LANGMUIR, an, daß in homöopolaren Verbindungen Elektronen mehreren Atomen gemeinsam angehören können. Wenn diese nun in Schwingung befindlich sind, so kann die Schwingungsebene z. B auf der die beiden Atomkerne verbindenden Achse senkrecht stehen

eine magnetische Bindung besitze und glaubt den graduellen Unterschied zwischen den beiden Bindungsarten durch die verschiedene Größe des magnetischen Effekts erklären zu können Daher soll es kommen, daß die polare Bindung durch den stets gleichbleibenden Aufwand von 96500 Coulomb gelöst werden kann, während die mehr oder weniger unpolare Bindung ihrer Lösung einen verschiedenartigen Widerstand(?) entgegensetze, weil sie aus zwei verschiedenen Effekten entsteht, einem magnetischen und einem elektrischen, die sich auch entgegenwirken können. Der magnetische Effekt wird durch Entfernung der Bestandteile oder Zwischenlagerung einer dielektrischen Flüssigkeit viel stärker geschwächt als der elektrolytische, und bei genügender Schwächung kommt letzterer allein zur Geltung, die „koordinierte" Valenz geht in die „elektrolytische" über Durch Studium von Substitutionsvorgängen bei den ursprünglich koordinativen organischen Verbindungen glaubt MARTINET feststellen zu können, unter welchen Umständen Atome am leichtesten vom koordinierten in den „elektrolytischen" Zustand übergehen, es sei das z B. für Wasserstoff der Fall, wenn sich elektronegative Atome in seiner Nähe befinden, die erfahrungsgemäß seine Reaktionsfähigkeit erhöhen

[1]) Verh. phys. Ges 20, 210, 230 (1918), Naturw. 7, 136 (1919) — [2]) Vgl MAURICE L. HUGGINS, J phys. Chem 26, 624 (1922). — [3]) Vgl. KNORR, Z. anorg. Ch. 129, 110 (1923), NIESSEN, Dissert Utrecht 1922; Ann Phys (4) 68, 177 (1924) (speziell für H_2^+), PAULI, Ann Phys (4) 68, 177 (1922), CAMPBELL, Nature 111, 28, 569 (1923), SIDGWICK, ebendort 469; T. M. LOWRY, Phil Mag. 47, 1022 (1924); W A. NOYES, J. Am. Soc. 39, 879 (1917), Z. phys. Ch 130, 323 (1927), R H FOWLER, Trans Faraday Soc 19, 461 (1923), L. PAULING, J. Am. Soc. 48, 1132 (1926), G. T MORGAN, Chem Ind 43, 1070 (1924) — [4]) Trans Faraday Soc. 19, 452 (1923). — [5]) Z. anorg. Ch 129, 110 (1923).

(Fig. 47), wie BOHR dies für das Wasserstoffmolekul angenommen hat, jedoch fur andere Molekule nicht zu bestätigen vermochte. Oder aber das Elektron kann in der gleichen Ebene, in der die beiden Atomkerne liegen, um den einen Atomkern schwingen, im Extremfall radial, und dabei entweder sich dem andern nähern, ohne ihn zu umschließen (Fig 48), oder seine Ellipsenbahn auch um den zweiten Atomkern ziehen (Fig. 49). Diese letzte Bindungsart nennt KNORR „Atombindung". Sie ist also dadurch ausgezeichnet, daß das Elektron zwei Atomkernen gleichzeitig angehört, während in der rein heteropolaren „Ionenbindung" das die Polarität bewirkende Elektron sich nur dem einen Atom angeschlossen hat. Zwischen beiden Bindungsarten sind natürlich Übergangsformen verschiedenster Art denkbar.

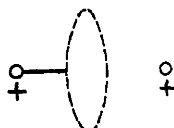


Fig. 47. Homöopolare Bindung nach KNORR



Fig 48 Polare Bindung nach KNORR



Fig. 49. „Atombindung" nach KNORR

Nimmt man nun z. B. fur Methan, als dem Typus einer homöopolaren Verbindung, an, daß das Elektron jedes Wasserstoffatoms gleichzeitig das Kohlenstoffatom umkreist, während dies je ein Elektron bis über jedes Wasserstoffatom hinaussendet, so ergibt sich schematisch das Bild der Fig. 50, in dem jedoch nicht zum Ausdruck gebracht ist, daß die Wasserstoffatome an den Ecken eines Tetraeders angebracht sind. Man sieht jedoch, wie jedes Wasserstoffatom vermittels zweier Elektronen mit dem Kohlenstoffatom in Verbindung stehen und kann die Formel vereinfacht durch Fig. 51 wiedergeben, in welcher die Striche nicht die Valenzen

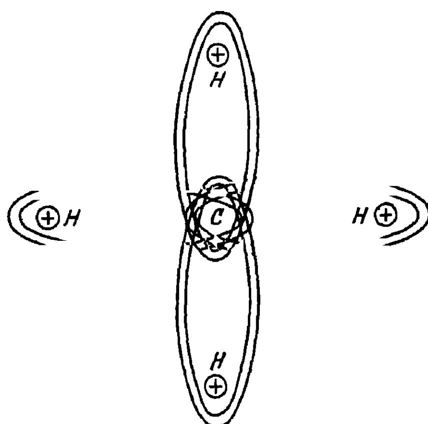


Fig. 50. Methan nach KNORR

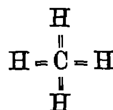


Fig 51.

darstellen, sondern die exzentrischen Bahnen der Bindungselektronen, die bis uber die Wasserstoffatome hinaus verlangert gedacht werden müssen. In dieser Formel sind die acht verfügbaren Valenzelektronen so verteilt, daß das Kohlenstoffatom

eine neonartige Hülle, jedes Wasserstoffatom aber eine heliumartige besitzt. Von LANGMUIRS kubischem Modell unterscheidet sich die Fig. 50 nicht nur darin, daß sie den Bewegungen der Elektronen Rechnung trägt, sondern auch dadurch, daß sie den Wasserstoffkernen eine bestimmte Elektronenhülle zuschreibt.

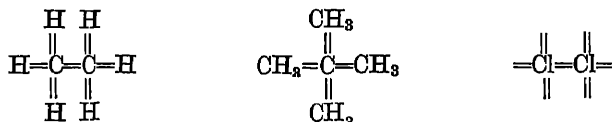
Es würde dadurch die von R. H. FOWLER[1]) später aufgeworfene Frage eine Beantwortung finden, ob man auf Grundlage der Theorie von den gemeinsamen Elektronenbahnen im Falle des Wasserstoffatoms überhaupt noch einen scharfen Unterschied zwischen Kovalenz und Elektrovalenz machen kann, während ein solcher Unterschied sehr deutlich ist, wenn man den Elektronen eine Ruhelage bei den Atomkernen zuweist. In typischen Elektrovalenzverbindungen, wie $Na^{+}Cl^{-}$, besteht, wie FOWLER ausführt, ein Gleichgewicht der Anziehung und Abstoßung der Molekülteile deshalb, weil die Anziehung der entgegengesetzt geladenen Ionen beschränkt wird durch die Abstoßung ihrer äußeren Teile, der Elektronenhüllen. In Kovalenzverbindungen, wie $\overset{+}{X}.\overset{+}{H}$ wiederum, besteht dies Gleichgewicht dadurch, daß die sich abstoßenden Kerne vom vermittelnden Elektronenpaar angezogen werden. Ein solches System wird nach außen hin unpolar erscheinen. Bei Annahme von $\overset{+}{H}\ \overset{-}{X}$ indessen ist das H von Elektronen gänzlich entblößt, während X negativ ist; letzteres wird daher H nicht abstoßen, sondern in sich hineinzuziehen suchen, bis weiteres Eindringen durch den positiven Kern des H verhindert wird. Es werden somit die Elektronen von X ebenfalls dem H zugeordnet und es besteht kein deutlicher Unterschied zwischen Elektrovalenz und Kovalenz, obgleich in einem Falle der X-Kern positiv, im anderen negativ angenommen wird; in beiden Fällen gehören die X-Elektronen auch zum H. Jedoch müssen sich die Bahnformen der Elektronen unterscheiden, je nachdem, ob das Molekül ein elektrisches Moment hat oder nicht. Man kann diesen Ausführungen FOWLERS durchaus beipflichten, die Verschiedenheit der Elektronenbahnen der beiden Typen nach der Anschauung KNORRS ist doch aber so außerordentlich, daß ein scharfer Unterschied zwischen Kovalenz und Elektrovalenz auch bei Wasserstoffverbindungen unbedingt anerkannt werden muß.

Erst recht besteht natürlich ein Unterschied in der Formulierung des HCl nach der LEWISschen Theorie und derjenigen KNORRS, worauf LINUS PAULING[2]) besonders aufmerksam macht, der eine Anzahl von Molekülmodellen mit „dynamischer chemischer Bindung" diskutiert Bei Annahme solcher Bindung kann HCl nicht durch das LEWISsche Symbol $:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}:H$ wiedergegeben werden, denn dies würde nicht andeuten, daß zwei Elektronen den Chlor- und den Wasserstoffkern gemeinsam umkreisen. Beide Kerne liegen vielmehr innerhalb einer Ellipse, auf welcher die verbindenden Elektronen rotieren. —

Die folgenden Formeln KNORRS für Äthan, Tetramethylmethan oder Chlor sind ohne weiteres verständlich. Die Doppelstriche bringen zum Ausdruck, daß jedes Atom für sich durch stabile, edelgasähnliche Elektronengruppen umschlossen wird. Diese Elektronengruppen sind so ineinander verschränkt, daß die Oberfläche auch

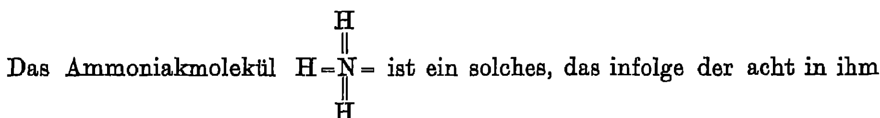
[1]) Trans. Faraday Soc 19, 464 (1923) — [2]) J Am. Soc. 48, 1132 (1926).

des Gesamtmoleküls gewisse Symmetrieeigenschaften besitzt, welche, ähnlich wie

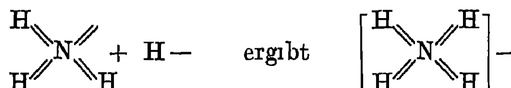


bei den Edelgasen, bedingen, daß sich die Kraftwirkungen im Innern des Moleküls sehr weitgehend kompensieren und daher nach außen hin nur kleine Restbeträge wirksam werden. Solche Stoffe müssen sich also so verhalten, als ob darin keine Ionen, sondern neutrale Atome vorgebildet wären.

An einigen Beispielen möge noch gezeigt werden, wie gut die KNORRsche Auffassung von der Valenzbindung mit den chemischen Tatsachen übereinstimmt. In den folgenden Figuren bedeutet jeder Einzelstrich die Bahnrichtung eines Elektrons und er muß bei „Atombindung", d. h. unpolarer Bindung, bis über die Atome hinaus verlängert gedacht werden, die er verbindet.



Das Ammoniakmolekül H=N= ist ein solches, das infolge der acht in ihm tätigen Valenzelektronen edelgasähnliche Konfiguration besitzt. In ihm herrscht „Atombindung", denn es ist (vgl. S. 150) flüchtig wie Methan, in flüssigem Zustande nichtleitend, und zeigt in seinen Derivaten geometrische Isomeriefälle. Es kann aber, im Gegensatz zum Methan, ein weiteres Radikal durch Atombindung anlagern, denn die Zahl der Koordinationsstellen des Stickstoffs (4) ist um 1 größer als die Zahl (3) der Elektronen, die es zur Bildung einer stabilen Elektronenkonfiguration aufnehmen muß. Ist dies Radikal aber ein positives Atom, so findet dessen Elektron in der Konfiguration um den Stickstoff keinen Platz mehr und wird nach außen gedrängt, z. B.:

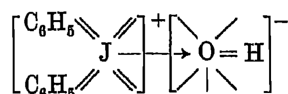


Es entspricht so das Radikal $(NH_4)-$ in der Anordnung der Elektronen an der Oberfläche einem Alkalimetall und das Ammoniumion einem Alkaliion, da ja die Wasserstoffkerne durch die Bahnen der Bindungselektronen eingeschlossen werden. Von Bedeutung ist, daß die Atombindefähigkeit hier durch die Koordinationszahl begrenzt ist und zum Unterschied von der Wertigkeit von der Zahl der Elektronen an der Oberfläche des Moleküls unabhängig ist. Dementsprechend ist die Koordinationszahl auch keine periodische Funktion der Ordnungszahl

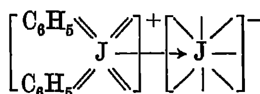
Die spezielle Ähnlichkeit des Ammoniumions mit dem Kaliumion erklärt sich nach LINUS PAULING aus dem „dynamischen Modell" noch dadurch, daß in ihnen eine gleiche Anzahl von Elektronenniveaus besteht. Die Elektronengruppierung im Ammoniakmolekül ähnelt derjenigen eines Neon-Atoms, in dem je ein Elektronenpaar des L-Niveaus des Stickstoffatoms einen Wasserstoffkern mit umfaßt hat, wodurch es sich bis auf das M-Niveau (Argon-Niveau) ausdehnt und somit einem Kaliumion ähnlich wird, das ja seinerseits Argonstruktur hat. So erklärt sich

die Ähnlichkeit der Kalium- und Ammoniumsalze. Das statische Ammonium-modell H:N̈:H (mit H oben und unten) würde diese Ähnlichkeit nicht erklaren, denn es hätte an seiner Oberfläche die positiven Wasserstoffkerne, während das Kaliumion :K̈: daselbst Elektronen trägt.

Als weiteres Beispiel für die Bindungsverhaltnisse nach KNORR seien die Diphenyljodoniumverbindungen angeführt:



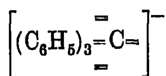
Diphenyljodoniumhydroxyd



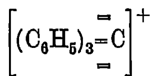
Diphenyljodoniumjodid

Das Jod besitzt sieben Valenzelektronen. Durch die beiden Phenylreste kommen noch zwei Valenzelektronen hinzu, es wird daher zwecks Erfüllung der Achterschale eines nach außen geführt. Diese Formulierung zeigt besser als die alte $(C_6H_5)_2{=}J{-}$, daß solche Reste ähnliche Eigenschaften haben müssen wie einwertige Metalle.

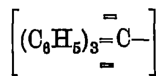
Von ähnlichem Standpunkt aus lassen sich die Verhaltnisse bei der Ionisation von Kohlenstoffverbindungen erklären. Die drei valenzisomeren Formen von Triphenylmethyl gibt KNORR z. B. in jetzt wohl ohne weitere Erlauterung verstandlicher Weise wie folgt wieder.



Triphenylmethyl-Anion

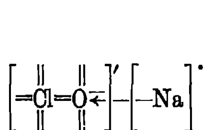


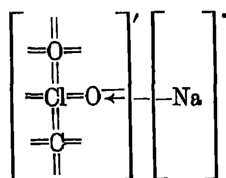
Triphenylmethyl-Kation

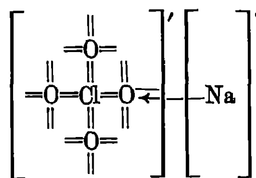


Triphenylmethyl-Radikal

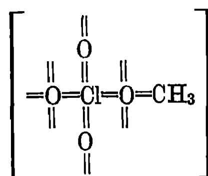
Bei anorganischen Verbindungen sind KNORRS Formeln solchen LANGMUIRS formal sehr ahnlich. Aus den Formeln für die Salze der Chlorsauren sieht man,







daß, wenn die Elektronenachterschale um das Chloratom herum erhalten bleiben soll, nicht mehr als vier Sauerstoffatome an dies herantreten konnen. Jede Chlor-Sauerstoffbindung wird durch zwei Elektronen veranlaßt, es liegt also der früheren Schreibweise nach einfache, und nicht doppelte Bindung des Sauerstoffs vor Im Gegensatz zu diesen Salzen enthalten die Ester offenbar nur „Atombindungen“



Auch die **homogene Salzsaure** enthalt nur Atombindungen, $\left[=\overset{\|}{\underset{\|}{Cl}}=H\right]$, da sie sehr leicht flüchtig und praktisch nichtleitend ist, wie auch ihr Dipolmoment nur klein ist Ähnlich lassen sich zahlreiche Verbindungen, z. B. des Sauerstoffs, Schwefels, Stickstoffs, Phosphors u. a. m. formulieren, sofern die Koordinationszahl des Zentralatoms den Wert 4 nicht überschreitet.

Bei **hoheren Komplexverbindungen** schließlich ist ebenfalls das Vorliegen von „Atombindung" wahrscheinlich. Denn sie zeigen häufig gerichtete Valenzkrafte, die, weil sie **Schwingungsrichtungen** entsprechen, die in polaren Verbindungen keine Rolle spielen, nur der „Atombindung" zukommen. Diese Richtung der Valenz außert sich im Auftreten optischer und geometrischer Isomeriefälle sowie von Spannungen, im Fehlen elektrolytischer Dissoziation und häufig in Tragheit bei Umsetzungen.

Die von KNORR als Beispiel naher ausgeführte Valenzformel der **Phosphormolybdansaure** mag zutreffend sein, ist aber etwas hypothetisch und ihre Darlegung kann in Kürze nicht erfolgen.

KNORRS Theorie der „dynamischen Bindung" ist neuerdings von LINUS PAULING[1]) noch weiter durchdacht worden, und er hat ihre Anwendungsfähigkeit und die Tatsache, daß sie manche Erscheinungen besser erklart, als die Annahme LEWIS' von der stabilen Elektronenlage durch eine Reihe von Beispielen erläutert (vgl S. 139f. die Betrachtungen uber das HCl-Molekül und das NH_4-Radikal). Obwohl PAULINGS Ausführungen etwas hypothetischen Charakter haben, so seien einige von ihnen doch hier angeführt, weil sie die Verwendungsfahigkeit der dynamischen Theorie ausgezeichnet demonstrieren·

Karbonate, Nitrate und Borate. – Für das CO_3-Radikal ist von HUGGINS[2]) die Elektronenkonfiguration I, von LATIMER und RODEBUSH[3]) die Konfiguration II. vorgeschlagen worden Die dynamische Theorie macht die Formel II wahrscheinlich



Es wird namlich die Tendenz, eine großere Anzahl von Elektronen in Kreisbahnen zu binden, gemäß der Reihenfolge F > O > N > C abnehmen, weil ja das Fluor die Kernladung 7, das Kohlenstoffatom aber nur die Kernladung 4 besitzt[4]). Es halt nun in I. das Sauerstoffatom nur acht Elektronen, nämlich vier gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom und vier freie; der Kohlenstoff aber hat deren zwolf, sämtlich gemeinsam mit den drei Sauerstoffatomen. In Formel II. dagegen kommen dem Kohlenstoffatom nur sechs Elektronen zu, dem Sauerstoff aber nach wie vor acht. Daß Kohlenstoff sechs Elektronen in besonders fester Form zu binden vermag, ergibt sich bekanntlich aus der Atomstruktur des Pentaerythrits $C(CH_2OH)_4$[5]). – Die gleichen Überlegungen gelten fur die Bindung in den Radikalen NO_3 und BO_3; die Tendenz zur Bildung stabiler Bahnkonfigurationen mit **sechs** Elektronen durfte besonders bei Elementen mit geringer Kernladung bestehen

[1]) J Am Soc. 48, 1132 (1926) – [2]) J Am Soc 44, 1841 (1922) – [3]) J Am. Soc. 42, 1419 (1920).

[4]) PAULING berücksichtigt aber nicht, daß der Wirkungsradius der Kernladung im Fluoratom viel weiter hinausreicht als im Kohlenstoffatom.

[5]) HUGGINS u HENDRICKS, J. Am. Soc. 48, 164 (1926).

Graphit und aromatische Verbindungen — Fur diejenigen Atome des Graphits, die in einer Ebene und in größtmoglicher Nähe zueinander liegen, mogen Elektronenbahnen anzunehmen sein, wie sie in Fig. 52 vorliegen, die auch die gleiche Lage haben wie die Bahnen im CO_3-Ion Die Elektronen, welche in der zur Ebene des Papiers senkrechten Richtung schwingen, haben dagegen gestrecktere Bahnen und veranlassen die hohe Leitfähigkeit des Graphits. Die Atome, welche sie verbinden, sind auch weiter voneinander entfernt, wie die in der Papierebene durch Punkte angedeuteten. Hieraus ergibt sich auch ein Benzolmodell mit dynamischer Elektronenannahme (Fig. 53) Alle sechs Kohlenstoffatome werden als in einer Ebene liegend

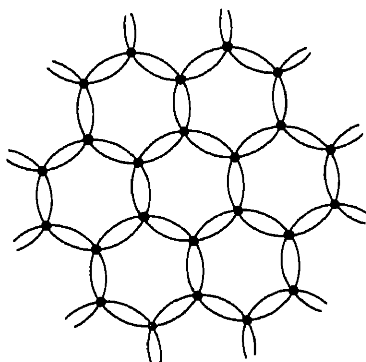


Fig. 52 Graphit nach PAULING

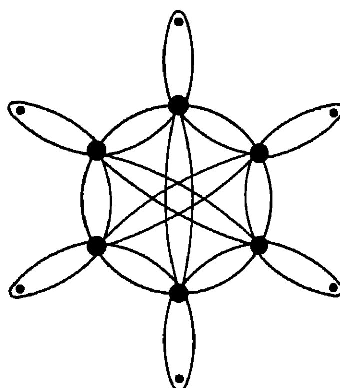


Fig 53. Benzol nach PAULING

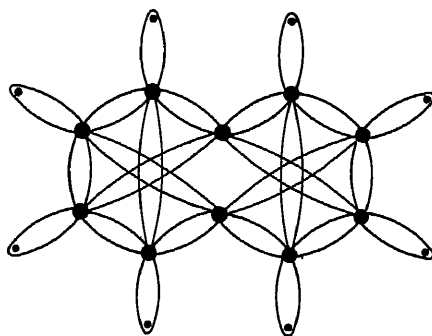


Fig. 54. Naphthalin nach PAULING

angenommen, ebenso alle sechs Wasserstoffkerne. Die benachbarten Kohlenstoffatome ebenso wie die Wasserstoff- und Kohlenstoffatome sind durch kurze Elektronenellipsen eingeschlossen, zwischen den in p-Stellung befindlichen C-Atomen aber schwingen Elektronen in längeren Ellipsen Die ganze Anordnung ist so abgeschlossen wie ein Edelgasatom, und daher ruhrt ihre bemerkenswerte Bestandigkeit Die innere Symmetrie ist die denkbar hochste, Isomerie zwischen o-Verbindungen ist nicht denkbar Es besteht eine gewisse Ähnlichkeit mit der CLAUSschen Benzolformel Fur Naphthalin (Fig 54) und Anthrazen werden von PAULING ahnliche Formeln entwickelt. — Über eine recht ahnliche Anschauung vgl. ubrigens R MÜLLER, S 177

Die einfache Bindung wird nach PAULING bei homoopolaren Verbindungen durch ein Elektronenpaar bewirkt, das beide Atomkerne umkreist Da die Bahnen ihrer Lage nach gerichtet sind, so ist auch die Bindung gerichtet Zwei Falle sind zu unterscheiden· Im homoo-

polaren Diamant sind die Kohlenstoffatome mit vieren ihresgleichen durch Paare von Elektronen umkreist; im ionischen ZnS aber, dessen Atomlagerung analog ist, werden die Ionen nicht durch Umkreisung verknüpft. Insofern besteht eine scharfe Scheidung und nicht ein allmählicher Übergang zwischen polaren und nichtpolaren Verbindungen.

Bei doppelter und dreifacher homöopolarer Bindung werden die beiden Atomkerne von vier oder sechs Elektronenbahnen umkreist Der ungesättigte Charakter ist eine Folge der gegenseitigen Abstoßung der zwei oder drei Elektronenpaare in ihrer Bahn.

Knorrs und Paulings Ausführungen gehen von der Ansicht aus, daß ein Elektron mehrere Kerne umkreisen kann. Nach N. V. Sidgwick[1]) würden aber dabei Gebilde entstehen, die zeitweilig das elektrostatische Gleichgewicht verloren hätten Während ein Elektron zwei Atomkerne umkreist, muß es zeitweise in Stellungen kommen, in denen es den einen Atomkern nicht beeinflußt, so daß dieser von dem gleichnamig geladenen anderen Atomkern abgestoßen werden müßte Sidgwick stellt daher eine Theorie auf, die die Lewissche These als Grundlage hat, daß unpolare Bindung nur durch Elektronenpaare erfolgen konne. Auch er nimmt, wie Knorr, an, daß diese beiden Elektronen, welche die „nichtpolare" Bindung vermitteln, eine Bahn besitzen, welche die beiden Atome, die sie zusammenhalten, umkreist, also eine binukleare Bahn. Aber die zwei Elektronen bewegen sich auf der Bahn symmetrisch zueinander, und es kann daher jederzeit jeder Atomkern von mindestens einem Elektron beeinflußt sein. Diese Theorie steht gut mit der Tatsache in Einklang, daß Verbindungen mit einfacher Bindung, wie $H_2XC{-}CXH_2$, keine Stellungsisomerie aufweisen, weil die Bindung zwischen den beiden C-Atomen drehbar ist, wahrend Verbindungen der Formel abC=Cba in zwei Isomeren vorkommen, weil die zwei Elektronenpaare, die hier die Bindung vermitteln, nicht in der gleichen Ebene schwingen. Auch die Erscheinungen der Ringspannung (Baeyer) laßt sich nach Sidgwick gut erklären

Alle diese Theorien setzen voraus, daß die Elektronen die Kerne in Ellipsen umkreisen. Das ist aber nicht als sicher nachgewiesen und eine originelle Theorie von Gilbert T Morgan[2]) hat eine andere Bewegungsform der Elektronen zur Grundlage, nämlich die auf sog Cassinischen Kurven. Hierbei ergibt sich der Übergang von den polaren zu den unpolaren Verbindungen in einer durchaus anderen und sehr beachtenswerten Weise. Die Cassinische Kurve, meint Morgan, sei die

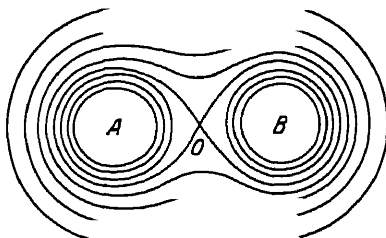


Fig 55. Elektronenbahnen um zwei Atomkerne nach Morgan

[1]) J. chem. Soc. **123**, 727 (1923), Trans. Faraday Soc **19**, 469 (1912). — [2]) Chem. Ind **43**, 1070 (1924).

naturgemäße Bewegungsform der Elektronen. Diese Kurven werden durch die Lemniskate in zwei Teile geteilt, einen inneren und einen äußeren, in Bahnen, die nur einen, und solche, die zwei Kerne umgeben. Bei unpolaren Verbindungen liege im wesentlichen Bewegung in den äußeren Bahnen vor, bei polaren solche in den inneren.

Haben die Kerne A und B verschiedene Ladung, so sind die beiden Hälften der Figur nicht symmetrisch. So werden z. B. im trockenen Chlorwasserstoff die Elektronenbahnen dem einen Atom näher verlaufen als dem anderen, daher die eine Figurhälfte voluminöser sein. — Umkreisen eine größere Anzahl von Elektronen mehrere Atomkerne gemeinsam, wie dies bei doppelter Bindung der Fall ist, so soll dies in verschiedenen Ebenen geschehen, jedoch können einige so abgedrängt werden, daß sie dem einen Kern zufallen und es entstehen dann die „gemischten Doppelbindungen“ LOWRYS (vgl. S. 178). Bei dreifacher Bindung (Kovalenz durch 6 Elektronen) bilden die 6 Doppelbahnen Winkel von 30° miteinander, liegen sich also sehr nahe, wodurch sich die Eigenschaften dieser Bindungsform erklären sollen.

Die Verhältnisse werden an Beispielen, wie $CrCl_3 \rightarrow [Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$, oder dem Fall der echten und Pseudosäuren näher erläutert. Immer wird angenommen, daß bei nicht vorhandener Ionisationsfähigkeit die Elektronenbahnen den äußeren CASSINIschen Kurven entsprechen, bei vorhandener aber den inneren.

§ 43. Die unpolare Bindung bei Ruhelage der Elektronen. Die Mehrzahl der Chemiker und Physiker hat sich also dafür entschieden, die unpolare Bindung als durch bewegte Elektronen vermittelt anzusehen. Dennoch ist die Theorie von der Ruhelage der Elektronen im Molekül noch nicht völlig aufgegeben. Selbst Physiker vom Range eines J. J. THOMSON[1]) glauben, daß die Elektronen die ihnen zugeschriebenen Gleichgewichtslagen im allgemeinen wirklich annehmen, innehalten und darin festgehalten werden und nicht, wie andere Theorien dies voraussetzen, einen weiten Schwingungsspielraum haben; denn in diesem Falle sollte das Atom viel unbeständiger sein, als es wirklich ist, und es würde sich als „hoffnungslos verzwickt“ darstellen. Die Elektronen sollen sich daher überwiegend dort aufhalten, wo die abstoßende Kraft von ihresgleichen und die anziehende des Atomkerns sich ausgleichen Sie sind symmetrisch verteilt auf einer oder mehreren Kugelschalen, die den Kern umgeben.

Unter dieser Voraussetzung kommt THOMSON nochmals auf seine frühere Theorie (S. 92) zurück, die ja inzwischen durch KOSSEL und LEWIS in so bemerkenswerter Weise ausgebaut und erweitert worden war, und entwickelt nun ebenfalls in breiterer Form Ansichten, die denen der genannten Autoren sehr ähnlich sind, sie jedoch noch insofern weiterführen, als er die Möglichkeit des elektrostatischen Gleichgewichts in Achterschalen auch mathematisch begrenzt. Dabei wird die Valenzbetätigung nicht nur in Hinsicht der Valenzzahl selbst, sondern auch in Hinsicht der Intensität bei der Erstrebung dieser Valenzzahl abgeleitet.

THOMSON nimmt an, daß im Elektronengleichgewicht des Atoms eine abstoßende Kraft zwischen den Elektronen herrscht, die dem Quadrat der

[1]) Phil. Mag (6) 41, 510 (1921)

Entfernung umgekehrt proportional ist, hervorgerufen durch deren gleichnamige Ladung. Ferner besteht gleichzeitig eine anziehende Kraft zwischen Elektron und positivem Kern, welche durch $\varphi\left(\frac{c}{r}\right)$ ausgedrückt wird, worin r die Entfernung und c das elektrische Moment darstellt. Ist r ähnlich c, so muß es einen Lagepunkt für das Elektron geben, wo die Anziehung gleich der Abstoßung wird, wo es also gerade festgehalten wird, während es bei größerer Entfernung angezogen, bei kleinerer abgestoßen wird.

Es gelingt ihm nun, die Größe der abstoßenden Kraft durch die Nebenelektronen in einfacher Weise zu berechnen[1]), die u. a., in Anbetracht der Anziehung durch den Kern, abhängig ist von dem Winkel, den die Verbindungslinien der Elektronen miteinander bilden. Bedeutet E die Große der Kernladung, e die Große der Elektronenladung, und n deren Anzahl, so ergibt sich bei Anordnung der Elektronen auf einem Kreise:

$n =$	1	2	3	4	5	6	7	10	12	14	16	18
E/e	0,70	0,75	1,58	3,10	4,76	7,32	14,2	24,48	38,9	58	83	115

und bei Anordnung auf den Ecken eines regularen Vielflächners.

$n =$	1	2	3	4	6	8	12	20
E/e	0,75	0,75	1,58	2,44	4,8	7,6	13	30

Es bleibt also der Wert von E/e unterhalb n, wenn in ebener Anordnung nicht mehr als fünf, und in sterischer Anordnung nicht mehr als acht Elektronen den Kern umgeben. Wird n größer, so vermögen die Elektronen nicht mehr von der Kernladung in Gleichgewichtszustand erhalten zu werden, und man sieht, daß diese Grenze beim Vielflächner bei der Elektronenzahl 8 nahezu erreicht ist, was ja ganz den Erfahrungen entspricht. **Diese Tatsache beherrscht die Struktur der Atome und Moleküle und bestimmt den Zahlenwert, der als Valenz definiert wird.**

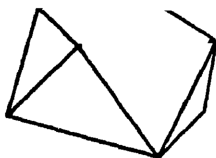


Fig. 56
FÖPPLscher Vielflächner

Dabei macht THOMSON darauf aufmerksam, daß die stabilste Anordnung von acht Elektronen nicht diejenige auf den Würfelecken ist, sondern, wie FÖPPL[2]) nachgewiesen hat, auf den Ecken eines Vielflächners, der dadurch entsteht, daß man eine Fläche eines Würfels parallel der Gegenfläche um 45° dreht, so daß die Ecken dieser Fläche den Kanten der Gegenfläche gegenüberliegen, wie dies Fig. 56 darstellt.

Dies Polyeder hat also zwei Vierecks- und acht Dreiecksflächen, Aneinanderlagerung solcher Polyeder kann geschehen, indem je zwei Ecken (Kante), drei Ecken (Dreiecksflächen) oder vier Ecken (Vierecksfläche) zusammengelegt werden.

Nach den obigen Berechnungen ist es also gar nicht möglich, daß sich mehr als 8 Elektronen auf einer Schale befinden, mag die Ladung des Kernes noch so hoch

[1]) Phil Mag (6) 7, 237 Eine mathematische Behandlung der Elektronenübertragungshypothese der Valenz, besonders in Beziehung auf die Atomrefraktion, vgl. auch J MARSHALL, Pr Roy Soc. Edinbourgh 39, 209 (1918/19)

[2]) Pr. Int. Congress of Mathematics Cambridge 1912, 9, 188.

sein. Erfordert die Kernladung zwecks Erreichung der Neutralität des ganzen Atoms eine höhere Anzahl von Elektronen, so muß der über acht hinzutretende Teil sich auf einer neuen Schale ansiedeln. Ist übrigens die Kernladung nur sehr gering, wie beim Wasserstoff, so muß die Elektronenzahl der Schale sogar unter acht bleiben. Auch der Mangel an Siebenwertigkeit bei den Alkalimetallen erklärt sich wohl daraus, daß die relativ geringe Kernladung einen so großen Elektronenüberschuß nicht zu halten vermag. Dagegen steht dem nichts im Wege, daß weniger als acht Elektronen auf einer Schale placiert sind, selbst wenn die äußerste Schale noch nicht gefüllt ist. THOMSON erklärt daher die Tatsache, daß mehrere Elemente mit aufeinanderfolgender Atomnummer die gleiche Valenz, aber sonst verschiedene Eigenschaften besitzen, wie die Elemente der Eisengruppe, die seltenen Erden u. a. m. so, wie dies gleichzeitig andere Autoren tun, nämlich mit der erst allmählichen Auffüllung der inneren Schalen bei gleichbleibender Valenzelektronenschale. Seine weiteren Ausführungen über die Ergänzung der Schalen zu Achtergebilden bei Verbindungsbildung, welche er ja im Prinzip bereits 1914 gebracht hatte, bringen gegenüber den ausführlicheren von KOSSEL kaum wesentlich Neues. Sie sind jedoch

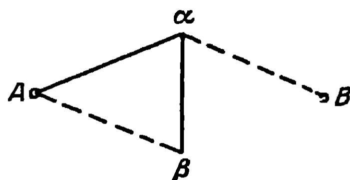


Fig. 57
α, β = Elektronen

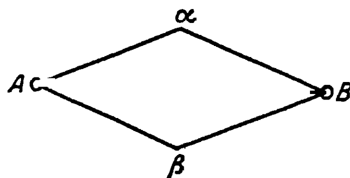


Fig. 58
A, B = Atomkerne

von den KOSSELschen Anschauungen insofern verschieden, und den LEWISschen insofern ähnlich, als er als Bindeglied zwischen den Atomen das Valenzpaar ansieht. Wenn z. B. die Einwertigkeit des Wasserstoffs sich dadurch betätigt, daß dieser ein Elektron an ein anderes Atom abgibt, welches dadurch seine Elektronenschale ergänzt, so wird dies Elektron nun doch von beiden Atomkernen beeinflußt und ebenso wirkt das Elektron des zweiten Atoms auch auf den Wasserstoffkern des ersten ein, was schematisch durch Fig. 57 dargestellt wird. Da also mindestens zwei Elektronen in Funktion treten müssen, jedoch Schalen mit höchstens acht Elektronen gebildet werden können, so werden niemals mehr als vier Wasserstoffatome an ein anderes Element angelagert werden können, weil sie ja auch vier Gegenelektronen beanspruchen.

Eine Verbindung zweier gleichartiger einwertiger Atome zu einem gasförmigen Molekül wird durch das Schema der Fig. 58 wiedergegeben. Die positiven Ladungen und die Elektronen stehen an den Ecken eines Parallelogramms, dessen Winkel von den elektrischen Kräften beeinflußt werden. Die Elektronen sind also eine Art Haken, die die Kerne verketten, und die von einem Elektronenpaar ausgehenden vier Linien entsprechen einem Bindestrich, wie er in den gewöhnlichen Valenzformeln angewandt wird. Es mag auch in den folgenden Formeln ein „Valenzstrich" solche vier Parallelogrammseiten bedeuten.

Die Valenzbetätigung in Molekülen X_2, deren X höher als einwertig ist, vollzieht sich nun unter dem Einfluß der anziehenden und abstoßenden Kräfte wie folgt: Für zweiwertige Elemente (vier Elektronen) sind die Konfigurationen der Fig. 59 und 60 möglich. Fig. 60 mag als das Schema der doppelten Bindung angesehen werden, wie denn in der Tat die Festhaltung von vier Elektronen in einer Ebene recht erhebliche Kräfte erfordert, in Übereinstimmung mit der Unbeständigkeit der doppelten Bindung.

Bei zwei dreiwertigen Elementen ist die Anordnung der Elektronen auf einem einzigen, zwischen den Atomen liegenden Ringe (Sechsring) nicht möglich. Denn die oben angeführte Berechnung zeigt, daß bei Lagerung der Elektronen in der Fläche mehr als deren fünf nicht festgehalten werden können. Die wahrscheinliche Anordnung entspricht Fig. 61.

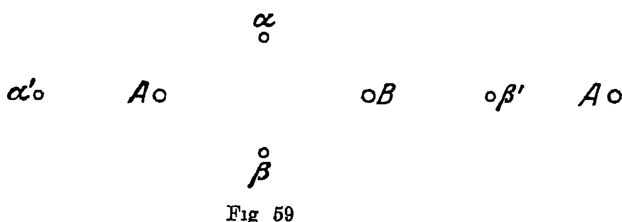


Fig 59

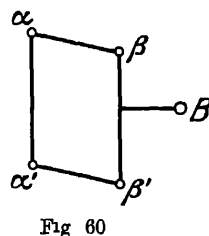


Fig 60

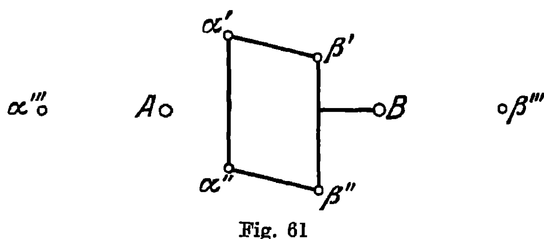


Fig. 61

Ähnliche Anordnungen lassen sich auch für Elemente geben, die mehr als drei Valenzelektronen besitzen. Dabei ist nur zu beobachten, daß bei solchen mit mehr als vier Valenzelektronen die Anordnung in verschiedenen Zellen vollzogen werden muß, weil mehr als acht in einer Zelle nicht möglich sind.

§ 44. Verschiedene Arten der unpolaren Bindung. Der Charakter der unpolaren Verbindungen ist sehr verschiedenartig und ihre Eigenschaften überaus mannigfaltig. Besonders tritt dies in der verschiedenen Leichtigkeit hervor, mit der die unpolaren Verbindungen zersetzt werden können und in der Art ihrer Zersetzung; einmal erfolgt diese unter völliger Zerstörung der Atomanordnung, das andere Mal unter Bildung intakter Spaltungsprodukte, die sich dann wieder vereinigen lassen. Man hat sich infolgedessen in neuerer Zeit die Frage vorgelegt, wieweit man mit der Annahme eines graduellen Überganges bei diesen Divergenzen kommt. Manche Forscher glauben, daß die Verschiedenheit im Verhalten darauf zurückzuführen ist, auf daß der Charakter der Bindungsart nicht nur graduell, sondern prinzipiell verschieden ist. So glaubt z. B. J. FRANCK[1]) zwei Möglichkeiten der

[1]) Z. phys. Ch. 120, 144 (1926).

homoopolaren Bindung unterscheiden zu mussen, die er als „echte“ und „unechte“ homoopolare Bindung bezeichnet. Bei der unechten Bindung behält jedes in die Verbindung eintretende Atom alle seine Elektronen für sich, so daß sich die Elektronenbahnen der Atome auch in den Molekülen wiederfinden. Ihre Energie und Bahnform wird zwar durch die Nachbarschaft der anderen Atome im Molekül beeinflußt, aber die Quantenzahlen, die man den Bahnen zuordnet, bleiben die gleichen, unabhangig davon, ob das Atom frei oder unecht gebunden ist. Im Gegensatz hierzu gehören bei der echten Bindung die Elektronen, die im freien Atom nur um einen Atomkern kreisen, nunmehr zwei oder mehr Partnern an, die sie umkreisen. In diesem Falle ist das Elektronensystem des Einzelatoms nicht mehr wesentlich unverändert in dem Molekül vorhanden, sondern die Bahn enthält zwei oder mehr Kerne. Steigert man bei unechten Molekülen die Kernschwingungsenergie bis zur Dissoziation, so trennt sich das Molekül in die Atome; bei echter Bindung aber tritt ein komplizierterer Zerfall ein, z. B. in positive Ionen und Elektronen, sowie bei heteropolarer Bindung ein Zerfall in positive und negative Ionen stattfindet.

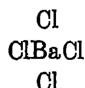
Die echte und die unechte Bindung werden sich durch ihre verschiedene Festigkeit unterscheiden. Bei beiden Bindungsarten üben die zusammengeführten Atome van der Waalssche Anziehungskrafte aufeinander aus, aber nur bei den echten hat außerdem ein Quantensprung des Elektronengebaudes in die veränderte stabile Form stattgefunden, wodurch auch die Große der Dissoziationsarbeit wächst, was einen qualitativen Anhalt für die Unterscheidung der beiden Klassen bieten kann. Zu den unechten homoopolaren Verbindungen gehören mit Sicherheit die Mehrfachmoleküle der reinen Metalle, wie Hg_2 oder Na_2, die sich im Emissions- wie im Absorptionsspektrum erkennen lassen. Die von ihnen hervorgerufenen Banden schließen sich ganz systematisch an die starken Atomlinien an, die Atome sind so locker aneinander gelagert, daß ihr Elektronensystem gegenuber dem der freien Atome praktisch nicht geandert ist. In den Molekulspektren sind nur Rotations- und Schwingungsfrequenzen den durch Elektronenübergang bedingten Linien übergelagert.

Fraglicher ist die Bindungsart bei Substanzen mit mittlerer Dissoziationsarbeit, wie den Halogenmolekulen, die Franck immerhin noch zu den unecht gebundenen Molekulen rechnet. Er stellt die Hypothese auf, daß die Dissoziation von Molekulen durch einen einzigen Elementarprozeß der Lichtabsorption nur bei unecht gebundenen Molekulen eintreten kann. Die Begrundung derselben wurde den Rahmen dieses Buches uberschreiten. Es sei nur hinzugefügt, daß die unechten homoopolaren Bindungen eine nahe Beziehung zu den Feldvalenzbindungen (Kap. XI) besitzen.

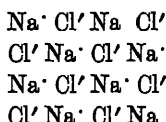
Auch die auffallig verschiedene Verdampfungsfahigkeit der chemischen Verbindungen, ihr Vermogen, die ihnen gleichartigen Molekule an sich zu ketten, laßt auf einen verschiedenen Typus der kettenden Krafte schließen. Stark, Thomson, Lewis und andere waren so weit gegangen, sogar die zwischen gleichartigen Molekulen herrschenden Valenzkrafte, die zur Bildung von Flussigkeiten, Absorptionsverbindungen usw. führen, in ganz nahen Zusammenhang mit der im unpolaren Molekul selbst herrschenden Bindungsart zu stellen. Man darf dies aber, wie

W. KOSSEL[1]) ausführt, natürlich nicht so weit führen, daß man die Kräfte im Kristallgitter polarer und unpolarer Substanzen völlig identifiziert. Der bekannte Unterschied im Verhalten der Körper mit Ionengitter und derjenigen, die aus unpolaren Bausteinen bestehen, hat seine nicht nur graduelle, sondern prinzipielle Ursache.

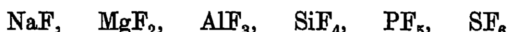
Die Existenz von Ionen wie $BaCl_4''$, die im Sinne von KOSSELS Auffassung als



schematisiert werden können, macht es wahrscheinlich, daß in Fortsetzung der elektrostatischen Verkettung Ionengitter entstehen, die, im Durchschnitt nach einer Fläche, z. B. dem Schema

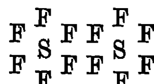


entsprechen. In diesen sind die Einzelmoleküle so ineinander „verzahnt", daß sie sich nicht mehr unterscheiden lassen; ein Na -Ion ist sechs Cl′-Ionen zugeordnet und umgekehrt. Es ist dies das Prototyp eines heteropolaren Gitters. Hier haben die nebeneinanderliegenden Bausteine entgegengesetzte Ladung und halten sich hierdurch fest. In der Reihe



gehören die ersten beiden Glieder zweifellos zu diesem Typus.

Dagegen kann eine Verbindung wie SF_6, wenn im festen Zustande die Gruppen



nebeneinander liegen, KOSSELS Meinung nach ihren Zusammenhalt nicht mehr rein elektrostatischen Kräften verdanken, denn die F-Atome bilden derart dichte Hüllen um die S-Atome, daß man nicht annehmen kann, es könnten sich noch F-Atome eines anderen SF_6-Moleküls in dieser Hülle verzahnen. Es liegt hier kein Ionengitter vor, sondern die Moleküle bilden im Gitter Sonderindividuen, es sind Molekülgitter. Die Valenzkräfte, welche das eine wie das andere Gitter zusammenhalten, werden daher wohl nicht die gleichen sein, wie ja auch der Zusammenhang der Molekülgitter ein viel loserer ist als derjenige der Ionengitter. Die ersteren können durch Temperaturerhöhung viel leichter gelöst werden, die Verbindungen schmelzen und sieden viel leichter als die mit Ionengittern. W KOSSEL[2]) nimmt daher an, daß die in solchen unpolaren Verbindungen von Molekül zu Molekül herrschenden Valenzkräfte auch ganz anderer Natur sind, wie die etwa in komplexen Verbindungen verschiedener Moleküle vorhandenen Valenzkräfte Die Valenz ist hier nicht durch Anziehung ganzer Atomladungen zu deuten, sondern sie ist analog den VAN DER WAALSschen Kräften, von denen allerdings DEBYE auch

[1]) Z. Elektroch. 26, 314 (1920) — [2]) Z Elektroch. 26, 314 (1920).

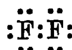
nachgewiesen hat, daß sie sehr wohl elektrostatisch deutbar sind, indem die Influenz ganzer Atomfelder auf andere als Ursache der Anziehung angesehen werden kann. So mogen auch in diesen homöopolaren Verbindungen die gleichartigen Atome, z. B. im SF_6 mehrere F-Atome aus verschiedenen Molekulen, einander anziehen. Dabei bleiben die Elektronen im Atom und werden nur durch lokale Streufelder nahe herantretender anderer Atome ein wenig aus ihrer Lage gezerrt. Wir haben in den rein polaren und den rein unpolaren Verbindungen die beiden „Außenposten" der Valenzbeziehungen auch für den Kristallbau. Damit ist dann aber auch wieder die Verbindung zur THOMSON-LEWISschen Theorie hergestellt, die den kontinuierlichen Übergang der Valenzarten ineinander fordert.

§ 45. Mittel zur Erkennung des Vorliegens von Kovalenz oder Elektrovalenz. Die soeben besprochene Erkenntnis KOSSELS, daß und warum die Kovalenzverbindungen vielfach eine größere Flüchtigkeit besitzen als die Elektrovalenzverbindungen, gibt bereits ein wichtiges Mittel an die Hand, die beiden Verbindungsklassen voneinander zu unterscheiden. Bedeutende Flüchtigkeit spricht immer fur Kovalenz, aber Mangel an Leichtflüchtigkeit schließt Kovalenz noch nicht aus, die hitzebeständigen festen Korper konnen beiderlei Natur sein. Da ist es denn wertvoll, weitere Mittel kennenzulernen, mit deren Hilfe man die beiden Bindungsarten unterscheiden kann. Solche Mittel empfiehlt THOMAS M. LOWRY[1]).

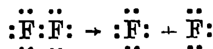
Das erste und einfachste besteht in der Auszählung der verfügbaren Außenelektronen. Vernachlässigt man das K-Niveau der Elektronen, das der aus zwei Elektronen bestehenden Heliumschale entspricht, so liegt eine Verbindung mit Elektrovalenz vor, wenn (bei den leichteren Elementen) die Summe der Elektronen des L-Niveaus 8 oder ein Multiplum von 8 ist. Es vereinigt sich z. B. Natrium mit Fluor auf Grund von Elektronvalenz gemäß dem Schema:



Hier entstehen keine „gemeinsamen" Elektronen. Solche finden sich aber im Fluormolekül mit seinen 14 Elektronen, also einer durch 8 nicht teilbaren Zahl,



in dem die Atome durch Kovalenz zusammenhaften. Dieses Molekül kann sich natürlich auch in Ionen teilen, wenn die Elektronenhülle in ein Oktett und ein Sextett zerlegt wird, wodurch ein polarer Gegensatz entsteht.



Jedoch wird dies nicht die stabile Form des Fluors sein, sie wird sich vielmehr in den neutralen Zustand zuruckzuverwandeln suchen.

Beim Wasserstoff führt die Methode der Auszählung der Elektronen für die Entscheidung, ob polare oder unpolare Bindung vorliegt, nicht zum Ziele, da dieser in seinen Verbindungen nur entweder mit keinem oder mit zwei Elektronen gebunden ist.

[1]) Bl. Soc chim. (4) 35, 815 (1924).

Ein zweites Mittel bietet die Kristallanalyse durch Röntgenstrahlen. In polaren Verbindungen zeigen sich Ionengitter, die eine höchst dichte Packung der Atome aufweisen, da die Ionen der elektrostatischen Anziehung vollkommen nachgeben können. Unpolare Verbindungen dagegen, wie Diamant oder Eis, besitzen ein sperriges Gitter, da sich die Bestandteile des Moleküls nicht beliebig gemäß der elektrostatischen Anziehung gegeneinander verschieben können, sondern durch die gerichtete Valenz lokalisiert sind.

Das dritte Mittel zur Entscheidung, ob polare oder unpolare Valenz vorliegt, ist die Untersuchung, ob die Valenz im betreffenden Falle teilbar, zersplitterungsfähig, vor allem gerichtet ist oder nicht. Bei unpolarer Bindung, wie sie den Kohlenstoffverbindungen zugrunde liegt, deren vier Valenzrichtungen zur Entstehung optisch aktiver Verbindungen oder stereoisomerer Körper sowie zur Ausbildung von Spannungen im Molekül führt, ist mit unteilbarer, gerichteter Valenz zu rechnen. Die Valenzzahlen sind in diesem Falle nicht groß. Umgekehrt liegt bei polaren Verbindungen, in denen nur die elektrostatische Anziehung der Ionen eine Rolle spielt, ungerichtete Valenz vor, die zahlenmäßig an sich nicht begrenzt ist, sondern nur durch die geometrischen Verhältnisse ihre Beschränkung findet. Polare Valenz entspricht also der Definition WERNERS (S. 65), der sie als vom Zentrum des Atoms nach allen Seiten hin gleichförmig ausstrahlend ansieht. Sie findet sich auch in Kristallen, wie dem des Kochsalzes, wo ein Atom von je sechs Atomen entgegengesetzter Ladung umgeben ist. Diese Auffassung LOWRYS führt also zu der nicht jedem Chemiker einleuchtenden Folgerung, daß Koordinationsverbindungen — denn an diesen hat WERNER doch seine Theorie begründet — von ausgesprochen polarer Natur sein müssen.

Bereits C. A. KNORR[1]) hatte darauf hingewiesen, daß die in Bekämpfung der KOSSELschen Theorie von W. NERNST[2]) erhobene Forderung nach der Annahme gerichteter Valenzkräfte (vgl. hierzu S. 101), die durch die beobachteten optischen und geometrischen Isomeriefälle unerläßlich ist, nur für Verbindungen mit „Atombindung" berechtigt ist. Die Bahnen der gemeinsamen Elektronen sind ja nach seiner Theorie (S. 138) räumlich definiert. Dagegen ist die reine Ionenvalenz ungerichtet, und tatsächlich sind für „Ionenbindungen" bisher keine optischen und geometrischen Isomeriefälle beobachtet worden, auch treten bei ihnen keine Spannungen auf, wie man bei den Salzen zweibasischer Säuren mit zweiwertigen Metallen erkennen kann. Die Tatsache räumlich gerichteter Bindung ist also ein wichtiger Hinweis auf das Vorliegen der „Atombindung" und die Abwesenheit der „Ionenbindung".

Mit der KNORRschen Auffassung der unpolaren Verbindungen, die einen edelgasähnlichen Elektronenmantel für das Gesamtmolekül voraussetzt, welches völlig von kreisenden Elektronen umgeben ist, steht auch im Einklang die gerade bei unpolaren Verbindungen häufig beobachtete Langsamkeit der Reaktionen, die beträchtliche Widerstandsfähigkeit gegenüber elektrolytischer Dissoziation, sowie die große Flüchtigkeit, die um so bedeutender sein wird, je symmetrischer die Elektronenbahnen nach dem Vorbilde der Edelgase angeordnet sind.

[1]) Z. anorg. Ch. 129, 110 (1923) — [2]) Theoretische Chemie. 8.—10. Aufl., 437 (1921).

Verbindungen mit solchen Eigenschaften können ohne weiteres als unpolar angesprochen werden. Im Gegensatz zu KOSSELS Ansichten erstreckt sich die Edelgasähnlichkeit solcher Moleküle nicht nur auf die Zahl, sondern auch auf die Lage der Elektronenbahnen, und die Abschirmung der Kraftwirkungen nach außen, die als kristall- oder flüssigkeitsbildende Valenz in Erscheinung tritt, wird nicht erst durch die Konfiguration des Gesamtmoleküls, sondern auch durch die Art der Bindung von Atom zu Atom verursacht. Gerade die Bewegung der Elektronen trägt zur Abgeschlossenheit des Moleküls und zur wirksamen Abschirmung der positiven Atomreste bei, im Gegensatz zu der Annahme der ruhenden Modelle LANGMUIRS. Die Flüchtigkeit gibt daher einen besonders wichtigen Anhalt für die Art der Bindung im Molekül, mehr noch als die Leitfähigkeit, die erst unter der Einwirkung des Losungsmittels in Erscheinung tritt, das seinerseits die Bindungsart beeinflussen kann.

Weiterhin kann nach KNORR die Lichtabsorption als ein Kriterium fur die Art der Bindung betrachtet werden. Wenn reine Ionenbindungen durch Dissoziation gelost werden, so nimmt jedes Ion seine Elektronen mit, so daß eine wesentliche Änderung in deren Schwingungen nicht erfolgt. Deshalb hat bloße Ionisation keinen großen optischen Effekt, wie A. HANTZSCH festgestellt hat Wenn dagegen homoopolare „Atombindungen" gelöst werden, d. h. solche, in denen Elektronen die zu trennenden Atome gemeinsam umkreisen, so werden die Elektronenbahnen stark beeinflußt, der optische Effekt ist groß. Weiterhin ist Farblosigkeit homöopolarer Verbindungen an sich ein Hinweis darauf, daß der Charakter der „Atombindung" ausgepragt ist — es gibt natürlich alle moglichen Übergänge zwischen der idealen Atombindung und Ionenbindung —, denn die Atome dieser Verbindungen sind durch stabile Elektronenbahnen eingeschlossen. Farbe ist also ein Kriterium dafur, daß die Verbindungen Bindungen enthalten, die zwischen dem Ideal der reinen Atom- und Ionenbindung stehen.

Bei den Verbindungen seltener Erden ist die Farbe abhängig von dem Kontraktionszustand, in dem sich das Erdatom befindet. Dieser ist von Verbindung zu Verbindung wechselnd[1]). Kontraktion erfolgt bei Bildung polarer Verbindungen, die also unter Abgabe von Elektronen entstehen, indem nach Verlust derselben die Kernladung die restlichen Elektronen um so fester zu halten vermag. Das Absorptions- oder Reflexionsspektrum ruckt also zum kurzwelligen Ende. Ist jedoch die Verbindung unpolar, so hat das Erdatom keine Elektronen abgegeben, sondern durch Oktettbildung aus dem Säurerest noch welche aufgenommen, es muß sich daher ausdehnen, da die Kernladung die erhohte Zahl von Elektronen weniger an sich heranziehen kann. das Spektrum ruckt demgemaß zum langwelligen Ende[2]). Aus der Art der Verschiebung ist daher abzulesen, ob es sich um eine polare oder unpolare Verbindung handelt. Über den optischen Nachweis des Polaritatsgrades überwiegend homöopolarer Verbindungen vgl. auch G. SCHEIBE[3]).

[1]) F. EPHRAIM, Ber. 59, 2692 (1926). — [2]) Vgl. F. EPHRAIM und RUD. BLOCH, Ber. 61, 80 (1928).

[3]) Ber. 59, 1331 (1926) Anm. bei der Revision· Auf weitere Unterscheidungsmoglichkeiten polarer und unpolarer Bindung aus der Natur der Spektren, auf die J. FRANCK, Ber 61, 457 (1928) aufmerksam macht, kann hier nur noch hingewiesen werden.

Daß der Charakter der Valenzart sich auch bei anderen optischen Effekten geltend machen wird, ist verständlich. Eine experimentelle Prüfungsmethode der Bindungsart scheint sich in der Untersuchung der Rotationsdispersion anzubahnen, für die J. LIFSCHITZ[1]) eine Reihe empirischer Beziehungen zur Konstitution ermittelt hat. Vermittels des Cottoneffektes kann man unter Umständen polare und nichtpolare Bindung unterscheiden, eventuell auch „Haupt"- und „Nebenvalenz"bindung. Heteropolare Verbindungen in verdünnter Lösung zeigen eine Gesamtrotation, die derjenigen der Summe der Ionenrotationen entspricht. Es tritt kein Cottoneffekt auf, wenn ein farbloses aktives und ein farbiges inaktives Ion sich in Lösung befinden. Dagegen kann dieser Effekt sich zeigen, wenn nichtionogene, reine Hauptvalenzbindung vorliegt. Sein Auftreten in einer bestimmten Bande hängt von der gegenseitigen Stellung des absordierenden und des „axialsymmetrischen" Elektronensystems ab. Nur wenn beide Systeme Elektronen gemeinsam haben, ist der Effekt festzustellen.

Bei reiner Nebenvalenzbindung schließlich sind die Verhältnisse ähnlich wie bei den heteropolaren Verbindungen. Koordiniert man einem farbigen Metallkomplex farblose, aktive Moleküle, so beobachtet man keinen Cottoneffekt, wie LIFSCHITZ z. B. an Komplexverbindungen des Kupfers mit d-Alanin oder mit Oxymethylencampher nachweisen konnte. Bei innerkomplexer Bindung schließlich, wo das Metallatom sowohl durch Haupt- wie durch Nebenvalenz gekettet ist, tritt Cottoneffekt stets dann auf, wenn der Nebenvalenzring das aktivierende Kohlenstoffatom enthält, er verschwindet, wenn man die Nebenvalenzbindung des Metalles im inneren Komplex durch Einlagerung aufhebt, also oft schon in den verdünnten Lösungen innerer Komplexsalze, wo sich Wasser an das Metallatom anlagert.

Über eine Methode zur Unterscheidung der „semipolaren" von der unpolaren Bindung vgl. SUGDEN, S. 191, 196.

§ 46. Begleitende Theorien der unpolaren Bindung. Im vorstehenden sind diejenigen Theorien der unpolaren Bindung zusammengefaßt worden, die am geradesten zu dem heutigen Bild derselben hinführen. Daß dieselben von der Mehrzahl der Chemiker nicht schnell assimiliert wurden, liegt daran, daß die ihnen zugrunde liegenden Vorstellungen von der „Valenz" durchaus neuartig waren. Die „Wertigkeit" war ja inzwischen ein so festgelegter Begriff geworden, daß die wenigsten zu der Annahme neigten, es könne verschiedene Arten geben, in der sich diese so viel benutzte und durch den alltäglichen Gebrauch zur gedankenlosen Anwendung trivialisierte Naturkonstante zerlegen ließ. Höchstens die „Nebenvalenz" war noch von einem geheimnisvollen Dunkel umgeben, von der „Haupt"valenz abgesondert, und die wenigsten von denen, die sich die Valenzforschung nicht als Spezialthema erwählt hatten, machten sich überhaupt über die Ursache der Valenz Gedanken. Sogar bis in die neuere Zeit hinein sind sich, wie man aus der Literatur ersehen kann, viele, auch bedeutende Forscher darüber nicht genügend klar geworden, worin der Unterschied zwischen polarer und unpolarer Bindung besteht und welche Bedeutung die Erkenntnis davon für das Studium des Verhaltens der chemischen

[1]) Z. phys. Ch. 114, 485 (1925)

Korper besitzt. Erst in allerjüngster Zeit hat sich hierin ein glücklicher Wandel vollzogen. In dem Kapitel über die Induktionswirkung bei der Valenz werden Beispiele dafür gegeben werden, welchen Vorteil solche Betrachtungen z. B. in der organischen Chemie haben können.

Es war nun aber inzwischen die Zeit dazu herangereift, die wahre Erkenntnis durchbrechen zu lassen, und so finden wir um das Jahr 1920 herum eine ganze Anzahl von Theorien, die mit oder ohne Benutzung der Ergebnisse von STARK, THOMSON, KOSSEL und LEWIS die Rolle des Elektrons bei der Valenzbetätigung erörtern. Einige von ihnen enthalten Erkenntniskeime, die vielleicht später von Bedeutung werden konnen, und sie sollen daher an dieser Stelle nicht übergangen werden.

Hierzu gehort die Anschauung, die sich RALPH R. WYCKOFF[1]) von der Valenz macht. Dieselbe ist nicht wesentlich neu, jedoch dadurch bemerkenswert, daß sie die Kraftfeldertheorie STARKS mit den Theorien THOMSONS, KOSSELS und LEWIS' verbindet. WYCKOFF definiert die Valenz als die Tendenz der Atome, ihre elektrischen und wahrscheinlich auch magnetischen Felder in größtmöglicher Ausdehnung derart miteinander in Berührung zu bringen, daß Außenschalen von acht (bzw. auch zwei oder einem Multiplum von acht) Elektronen entstehen. Die Kraftfelder denkt er sich im Sinne der STARKschen Theorie (S. 85) dadurch entstanden, daß sich die Atome unter dem Einfluß des positiven Kerns und der negativen Elektronen als Bipole (von ihm doublets genannt) darstellen. Die Polwirkung tritt um so mehr in Erscheinung, je entfernter Kern und Außenelektron voneinander sind. Durch Bildung der Achterschalen werden die Kraftlinien derart auf das Atom kondensiert, daß ihre Momente gegenüber anderen Atomen vernachlässigt werden können Magnetische Einflüsse, wie sie ja auch LEWIS angenommen hatte (S. 114), mogen die Bindungsintensitat in bemerkenswerter Weise beeinflussen, eine neue Art der Bindung bedingen sie jedoch nicht.

Die Wirkungen, unter denen sich die Atome miteinander verbinden, sind:

1. Die elektrische Anziehung zwischen den positiven Kernen und den negativen Elektronen.
2. Die Anziehung der Kraftfelder, die bei Bildung der Achterschalen entstehen und nach außen hin wirksam werden.
3. Die thermische Bewegung der Atome, welche Vereinigung verhindern kann.
4. Magnetische Felder.

Unter den Verbindungen sind (als Extreme) polare und unpolare zu unterscheiden. In polaren Verbindungen sind die Atome geladen, weil das negative Atom eine so große Tendenz zur Anziehung von Elektronen besitzt, daß es sie dem positiven ganz entzieht. In den unpolaren Verbindungen findet keine Übertragung von Elektronen statt, die Atome haften vielmehr mit Hilfe der Kraftfelder zusammen, welche die Atome umgeben und welche sich miteinander verknüpfen. Alle Atome haben hier die Fähigkeit, Elektronen anzuziehen, in der Tendenz, ihre Außenschalen zu vervollstandigen, ohne daß dabei andere Atome diese Elektronen verlieren; sie halten sie ebenfalls noch fest. Eine Valenzeinheit entspricht hier zwei freien chemischen Bändern (Elektronen), die also zusammen eine

[1]) J. Washington Acad 9, 565 (1919)

chemische Bindung bewirken. In den nichtpolaren Verbindungen halten also die Atome ihre Elektronen mit etwa **gleicher** Intensität fest. Zwischen polaren und unpolaren Bindungsextremen werden alle Arten von Übergängen angenommen. Das entspricht also weitgehend der THOMSONschen und LEWISschen Anschauung.

Für die Molekülbildung in **unpolaren** Substanzen gibt WYCKOFF folgende Beispiele: Das **Chlor** ist bei Zimmertemperatur zweiatomig. Jedes Chloratom hat sieben Außenelektronen. Die Tendenz zur Bildung von **Achterschalen** ist viel größer als die abstoßende Wärmewirkung. Das **Molekül** kann also durch folgendes Bild wiedergegeben werden:

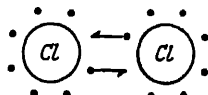


Fig 62 Chlormolekül nach WYCKOFF

Die Anordnung in jedem Atom wird so ein völlig geschlossenes Ganzes, und das Molekül besitzt nur geringe äußere Streufelder. Erst bei wachsender Temperatur werden sich unter der Wirkung der Wärmeschwingung einzelne Atome bilden können.

Man kann die üblichen chemischen Bindungsstriche dadurch nach dem Elektronenübergang charakterisieren, daß man sie durch Pfeile ersetzt, deren Richtung die Abwanderung des Elektrons darstellen So zeigt z. B $Cs^{\cdot} \rightarrow Cl$, daß im CsCl ein Elektron vom Caesium zum Chlor übergegangen ist. Die gemeinsame Festhaltung von Elektronen durch zwei Atome kann durch einen halbspitzigen Pfeil ausgedrückt werden, so daß sich Cl_2 als $Cl \rightleftharpoons Cl$ wiedergeben läßt Will man ausdrücken, wie weit ungefähr das Elektron eines Atoms einem zweiten Atom sich angenähert hat, so kann man seine Stellung durch einen Strich durch den Pfeil bezeichnen, z. B. $A \nrightarrow B$.

Ähnlich ist die Sachlage im **Methan**, dessen Dielektrizitätskonstante anzeigt, daß es keine stark polare Verbindung ist. Die Tendenz des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zur Bildung ganzer Elektronenschalen ist nicht so groß wie diejenige zur Festhaltung ihrer eigenen Elektronen. Daher sind die Elektronen nicht wesentlich aus ihrer Lage verschoben, die Außenkraftfelder daher relativ klein und die Fähigkeit der Kohlenwasserstoffe, in den flüssigen Zustand überzugehen, gering. Die Einzelmoleküle behalten im flüssigen wie im festen Zustande ihren Charakter, da sie gegeneinander nur geringe Sekundaranziehung ausüben. Die folgende Formel gibt die Struktur des Methanmoleküls wieder:

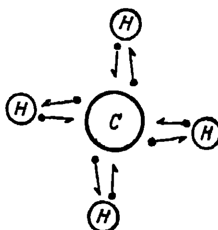


Fig 63. Methanmolekül nach WYCKOFF

Führt so die Theorie WYCKOFFS zu ganz ähnlichen Bildern wie diejenige LEWIS', so liegt doch ihre Bedeutung darin, daß sie die Brücke zu den **Verbindungen**

höherer Ordnung schlägt. Bei diesen kann das Kraftfeld das wesentliche Verkettungsmittel werden, und wie man nur einen allmählichen Übergang zwischen polaren und unpolaren Verbindungen anzunehmen hat, so besteht ein solcher sicher auch zwischen den „Molekülverbindungen“ und den anderen unpolaren. Diesen Übergang aufzuklaren, ist noch nicht ganz gelungen, der Weg dazu aber scheint hier gegeben.

Auch insofern besteht eine Brucke zwischen den unpolaren Verbindungen und denjenigen hoherer Ordnung, als, wie S. BRIGGS[1]) dargelegt hat, die äußere Form der Moleküle einen Einfluß auf den Charakter und den Grad der Polarität ausüben kann. Dieser hat angenommen, daß beim Elektronenübergang von einem auf ein anderes Atom an jedem der Atome „sekundäre Valenzen“ auftreten (vgl. S. 264), und er sieht das Wesen der homoopolaren Verbindung darin, daß diese sekundaren Valenzen in beiden Atomen gleich stark sind, was dann der Fall ist, wenn ebensoviel Kraftlinien vom Atom A wie vom Atom B auf das strittige Elektron übergehen. In diesem Falle wird das Elektron beiden Atomen gleichartig angehoren, und die Formel der Verbindung kann durch das Symbol $A \rightleftarrows B$ ausgedrückt werden. Wenn nun in einer Verbindung AB_x $x = 1$ ist, so können nicht alle Oberflachenteile des kugelformig gedachten Atoms A, welche die Sekundärvalenzen tragen, unter den Einfluß von B kommen; in diesem Falle wird die Aufhebung der Sekundärvalenzen nicht erfolgen können; Verbindungen der Formel AB sind daher nicht homöopolar. Je großer jedoch x wird, um so regelmaßiger ist A von B umgeben, um so mehr konnen sich seine Sekundarvalenzen absattigen. In der Tat sind ja auch gerade Verbindungen hochwertiger Elemente homöopolar (CH_4, SF_6, OsO_4).

In Deutschland sind offenbar die Arbeiten der THOMSON-LEWISschen Schule über die Elektronenstruktur der Molekule erst spät allgemein bekannt geworden. Deshalb tauchen wiederholt Untersuchungen auf, die ähnliche Gedankengänge zeigen, ohne sich die Vorarbeit der angelsachsichen Forscher zunutze zu machen. Hierzu gehort z. B. eine Studie von H. BEUTLER uber die Valenzbetätigung des Kohlenstoffs[2]), der unter Annahme der Würfelstruktur des Atoms die Bindungsart dieses Elementes erortert. Auch er setzt, z. B. im Methan, nicht voraus, daß sich alle Valenzelektronen zu einem Wurfel zusammenfinden müssen, sondern beläßt dem Kohlenstoffatom die tetraederförmige Hülle seiner vier Valenzelektronen und setzt denselben ins Zentrum eines Würfels, dessen Ecken abwechselnd von den Kernen und Elektronen der Wasserstoffatome besetzt sind, wie dies Fig. 64 wiedergibt. Die Lage der Elektronen sieht er nicht als starr an, sondern betrachtet die ihnen in der Figur zugewiesenen Plätze nur als Mittellagen von Schwingungen. Für noch wahrscheinlicher halt er, daß die Wasserstoffkerne noch näher am Molekulzentrum liegen, weil angeblich die außerste Sphare des CH_4-Molekuls negativ sei; dies schließt er daraus, daß es mit dem sicherlich nach außen negativen CCl_4 keine kristallisierte Verbindung gibt. Die Existenz einer solchen Verbindung ist aber doch noch von anderen Faktoren abhangig, als ausschließlich von der entgegengesetzten Ladung der Oberflache. — In seinem Methanmodell werden nun durch die Elektronen „Flächen“ bestimmt, die in Fig 65 ersichtlich sind. Die Drei-

[1]) J. chem Soc. 115, 281 (1919) — [2]) Z anorg. Ch. 120, 31 (1922).

ecksflachen (Tetraeder uber Würfel) bezeichnet er als die „Valenzflachen“, über denen die positiven Wasserstoffkerne gebunden werden. Die Elektronen liegen an den vier unversehrten Würfelecken und in den vier Dreiecksmitten.

In Erwägung zieht BEUTLER noch die in Fig. 66 wiedergegebene Konfiguration, die er aber für ausgeschlossen ansieht, weil bei Zusammensetzung zweier Methylreste eine gemeinsame Kante in Frage kommen würde, wodurch die freie Drehung der Methylreste um die Valenzachse C—C, welche von den Tatsachen der Strukturchemie gefordert wird, nicht vorhanden sein konnte. Weiterhin wurde die Doppel-

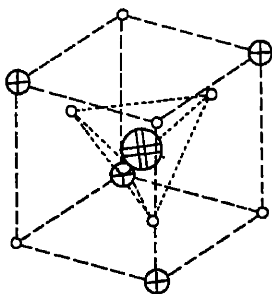


Fig 64. CH_4 nach BEUTLER

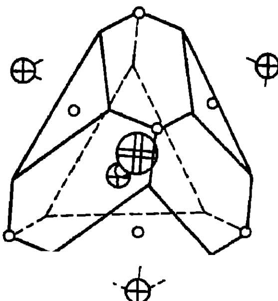


Fig 65. CH_4 nach BEUTLER

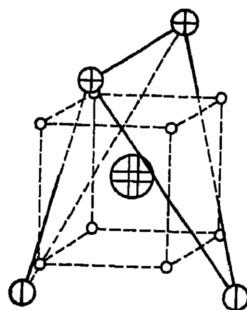


Fig 66. CH_4 nach BEUTLER

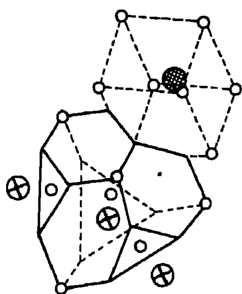


Fig. 67 CH_3Cl nach BEUTLER

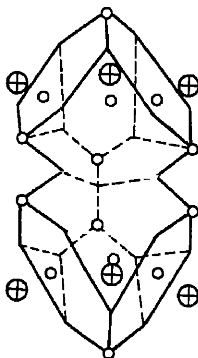


Fig. 68. C_2H_6 nach BEUTLER

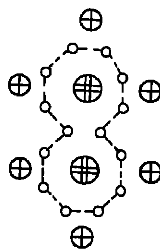


Fig. 68a. C_2H_6 schematisch

bindung durch Gemeinsamkeit einer Würfelfläche darzustellen sein, wodurch Isomerien denkbar werden würden, die in Wirklichkeit nicht bestehen

Halogensubstituierung des Methans unter Bildung von CH_3Cl wurde nun so zu denken sein, daß sich die siebenelektronige außere Schale des Chloratoms an die ebenfalls siebenelektronige des Methylrestes anlegt, wie in Fig 67 dargestellt Beide Schalen stellen Wurfel vor, deren eine Ecke abgeschragt ist. Die freie Drehung beider Systeme um die Zentralachse ist möglich. — In ahnlicher Weise ist die C—C-Bindung im Äthan (Fig. 68 und 68a) durch Beruhrung zweier Dreiecksflachen der C-Atome wiederzugeben. Weitere Anlagerung von Kohlenstoffatomen muß zu einer Abbiegung der Kohlenstoffkette fuhren, wie die BAEYERsche Spannungstheorie sie verlangt. Betrachtungen über die doppelte oder dreifache Bindung

sowie über das Benzolmolekül mögen hier übergangen werden, erwähnt sei nur, daß für die Doppelbindung Rotation der Elektronen in Ellipsen um beide Kohlenstoffatome angenommen wird, eine Hypothese, die später von anderer Seite für die homöopolare Bindung wieder aufgenommen wurde.

Der Verfasser erörtert auch die Beziehungen, die sein Kohlenstoffmodell zu den Valenzauffassungen von STARK und von KAUFFMANN zeigt, denen es im ganzen nicht widerspricht, die es jedoch näher erklärt und erweitert. In Anbetracht der problematischen Natur dieses Modells mag auf diese an sich interessanten Ausführungen nicht näher eingegangen werden.

Über die Auffassung BEUTLERS von der Elektronenstruktur der Nebenvalenzverbindungen vgl. S. 240.

Noch größere Ähnlichkeit mit der LEWIS-LANGMUIRschen Theorie besitzt eine solche von H. REMY[1]). Auch dieser sieht homöopolare Verbindungen als solche an, in denen nicht ein entschiedener Übergang von Elektronen von einem Molekül auf das andere stattgefunden hat, sondern in denen ein oder mehrere Elektronen Beziehungen zu mehreren Atomen besitzen. Seine Theorie besitzt eine große Ähnlichkeit mit derjenigen der angelsächsischen Forscher, indem auch nach REMY anzunehmen ist, daß bei nicht völliger Abspaltung der Elektronen das betreffende Atom sich in zweiter Linie durch Heranziehung fremder Atome einen durch Stabilität ausgezeichneten „Elektronenverein" zu verschaffen sucht. Wenn z. B. im SO_3 einerseits die Elektronen des Schwefelatoms zu den drei Sauerstoffatomen tendieren, um deren Elektronenschalen auf acht zu ergänzen, so vermag SO_3 doch seinerseits H_2O anzulagern, wobei unter Bildung des Ions SO_4 ein Elektronenverein um den Schwefel hergestellt wird, der seinerseits aus acht Elektronen besteht, indem es ein doppelt negativ geladenes Sauerstoffatom, und zwar nur eines, seiner ursprünglich sechs Elektronen enthaltenden Hülle einfügt. Es werden also nicht nur die Sauerstoffatome, sondern auch der zentrale Schwefel auf Achterschalen ergänzt, was ja ganz der LEWISschen Theorie entspricht.

Eine in neuester Zeit veröffentlichte Valenztheorie von HUGIBERTH BURGARTH[2]) soll hier nur kurz erwähnt werden, da sie ohne Begründung gegeben wird, sehr merkwürdige Voraussetzungen hat und zu großen Willkürlichkeiten führt. BURGARTH vermutet zwei scharf unterschiedene Arten von „Valenzen"(?): eine Art, die absolut unelektrischen Charakter besitzt, wie sie z. B. in Kohlenstoffverbindungen vorkommt (A-Valenzen), und eine zweite, wie sie sich in dissoziierten (dissoziierbaren?) Verbindungen befindet (ionogene Valenzen). Dennoch glaubt er, daß sich beide Valenzarten gegenseitig neutralisieren können. Die Theorie hätte also mit derjenigen SPIEGELS (S. 233) Ähnlichkeit, wenn wenigstens entgegengesetzter elektrischer Charakter der Valenzen zugelassen wäre. Er macht dann die Annahme, daß zur äußeren Kugelschale jedes Atoms der ersten beiden Perioden stets vier A-Valenzen gehören und diesen entgegengerichtete ebenfalls vier unelektrische B-Valenzen. An jedes der vier ersten Elektronen der äußeren Kugelschalen sei eine B-Valenz gebunden, an jedes der vier letzten Elektronen eine A-Valenz. Der elektrische Charakter des Systems bleibt hierdurch unbeeinflußt.

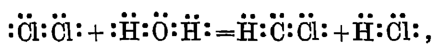
Die Folgerungen, die BURGARTH aus dieser Theorie zieht, stehen mit den gegebenen Valenzerscheinungen in einiger Übereinstimmung. Ihre Herleitung ist aber teils nicht widerspruchslos verständlich, teils sind sie den Folgerungen aus anderen Valenztheorien in keiner Weise überlegen.

§ 47. Leugnung des Unterschiedes zwischen polarer und unpolarer Bindung.

Alle Ausführungen dieses Kapitels basieren auf der Annahme, daß wirklich ein Unterschied zwischen polarer und unpolarer Bindung besteht, wenn auch alle Zwischenstufen zwischen den Extremen vorkommen können. Einen solchen Unter-

[1]) Z. anorg. Ch. 116, 255 (1921). — [2]) Z. Elektroch. 32, 157, 552 (1926).

schied leugnet jedoch WILLIAM A. NOYES[1]). Er ist der Meinung, daß bei allen Arten der Bindung Elektronen mehreren Atomen gemeinsam angehoren, wie es also im allgemeinen nur für die unpolaren vorausgesetzt wird. Die den polaren Verbindungen eigentümliche Dissoziation soll erst während der Reaktion stattfinden, während ursprünglich beide Verbindungsklassen gleich sind. Der Unterschied liegt also in der Reaktionsfahigkeit, nicht im Zustand In der Tat verhalten sich ja viele zweifellos unpolare Verbindungen bei Reaktionen wie polare. Das zwei identische Chloratome enthaltende Chlormolekül z. B. spaltet sich bei der Reaktion mit Wasser in ein positives und ein negatives Chloratom:



ferner reagiert die Halfte der Chloratome in der Reaktion $4NH_3 + 3Cl_2 = 3NH_4Cl + NCl_3$ in entgegengesetzter Polarität wie die andere. Während das Jod im allgemeinen ein elektronegatives Element ist, erweisen sich die Jodatome des Dijodacetylens, das nach der Gleichung $CH\vdots CH + 2NaOJ = CJ\vdots CJ + 2NaOH$ entsteht, als positiv usw. Weil also aus Verbindungen, deren Atome in der Verbindung selbst keinen polaren Charakter haben, diese dennoch in polarer Form austreten konnen, so meint NOYES, daß der Unterschied zwischen polarer und nichtpolarer Bindung nur auf der Verschiedenheit in der Leichtigkeit der Abtrennung in Ionen und nicht auf einer Verschiedenheit in der Natur der Bindung beruht. Es mußte dann aber wieder die Frage aufgeworfen werden, warum die Moglichkeit der Elektronenabtrennung eine so verschiedene ist, und man wurde so doch wieder auf die Notwendigkeit zurückkommen, die Verbindungen nach dem Grunde dieses verschiedenen Verhaltens zu klassifizieren. Daß die vollige Polarität oder Unpolaritat ein vielleicht niemals ganz erreichtes Extrem darstellt, ist ja wohl allgemein anerkannt. Vgl hierzu S. 164.

§ 48. Zur weiteren Kenntnis der Bindungsarten. Elektrovalenz und Kovalenz sowie die später zu besprechende Feldvalenz sind in ihrer reinsten Form Extrempunkte chemischer Bindungsarten, die in diesem Buche mit einer gewissen Willkurlichkeit zu einem Einteilungsprinzip verwendet werden. In dem sich aus diesen Valenzformen zusammensetzenden Umriß des Valenzbildes lassen sich auch andere ausgezeichnete Stellen entdecken, die fur eine Klassifikation der Valenzarten Verwendung finden können. So betrachtet LORING[2]) als prinzipiell verschiedene Eckstufen der Valenzklassen die folgenden Typen von Valenzverbindungen

1. Bindung des Heliums im Atom, durch chemische Krafte nicht auflosbar, sondern nur durch radioaktive und ähnliche Vorgänge
2. Atomkombination in gewöhnlicher chemischer Verbindung
3. Molekulkombination zu Verbindungen, die gemäß 2 schon valenzchemisch gesattigt sind
4. Valenzbetatigung durch Kohasion (z. B. Übergang in flussigen oder festen Zustand) Wird auch von Edelgasen gezeigt, bei denen Valenzart 2 nicht vorhanden ist.

Als eine besondere Valenzform wurde vielfach der Zusammenhang der Atome im metallischen Zustande angesehen, die durch „metallische Bindung" bedingt sei. RALPH R. WYCKOFF[3]) nimmt in den Metallen eine so leichte Beweglichkeit der Elektronen an (vgl übrigens bereits bei J STARK), daß dieselben ohne weiteres von einem Atom zum anderen ubergehen konnen. Die Metalle ahneln daher in festem Zustande der Schmelze polarer Elektrolyte Auch

[1]) Ber. 57, 1233 (1924); Bl Soc chim. (4) 35, 425 (1924), Rec Trav. chim 41, 557 (1924). — [2]) Chem N. 117, 319 (1918). — [3]) J. Washington Acad. 9, 565 (1919).

A. KNORR[1]) nimmt bei der metallischen Bindung die Beteiligung von Elektronen an, die vollgültig überhaupt keinem Liganden zugerechnet werden können, sondern sich zwischen den verbundenen positiven Ionen bewegen.

Nach A. KNORR sind demnach die Bindungen, die unter Mitwirkung der Elektronen erfolgen, von viererlei Art: Die Elektronen konnen mehreren gleichnamigen Kernen gemeinsam angehören (Fig. 69, Atombindung) oder auch nur einem einzelnen, Ladung tragenden Ion (Fig. 70, Ionenbindung). Sie können sich ferner zwischen zwei gleichnamigen Kernen bewegen, ohne besondere Zugehörigkeit zu einem derselben (Fig. 71, metallische Bindung), und schließlich gibt es die sogenannte „Molekülbindung" (Fig. 72), die mit der später zu besprechenden Bindung durch „Feldvalenz" weitestgehende Ähnlichkeit hat. Sie herrscht zwischen mehreren Molekülen elektrisch neutraler Stoffe oder zwischen solchen und Ionen, wobei die Elektronenanordnung der angelagerten Bestandteile nicht wesentlich geändert wird. Diese „Molekülbindungen" rühren daher, daß die Kräfte im Innern der Moleküle wegen deren nicht ganz symmetrischer Bauart nicht vollständig kompensiert sind[2]). Sie sind schwächer als die

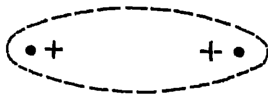


Fig. 69. Atombindung

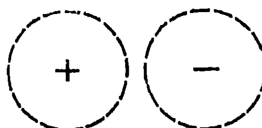


Fig. 70. Ionenbindung



Fig. 71. Metallische Bindung

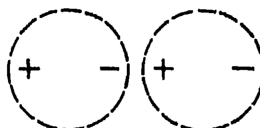


Fig. 72. Molekülbindung

[1]) Z. anorg. Ch. 129, 110 (1923); vgl. auch F. HABER, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 51, 990 (1919); W. KOSSEL, Z. Phys. 1, 395 (1920).

[2]) Die elektrischen Streufelder sind es auch, die nach WYCKOFF (und vielen anderen) die Aggregatzustände bedingen. Gasförmige Substanzen liegen dann vor, wenn die Wirkung der thermischen Schwingungen diejenige der Streufelder überwiegt, flüssige jedoch dann, wenn die Streufelder die thermische Wirkung überwinden können. Sind die Streufelder so stark, daß sie die Atome sogar in bestimmter Stellung festhalten können, so ist die Verbindung fest. Je größer das Dipolmoment, um so größer ist die Wirkung auf die Nachbaratome. Infolgedessen sind polare Substanzen eher fest als unpolare, aber beim absoluten Nullpunkt müssen alle Substanzen fest sein, weil ja alle irgendwelche, wenn auch geringe Kraftfelder besitzen, die bei Abwesenheit thermischer Schwingungen in Wirkung treten müssen.

Die Molekülbildung in polaren Substanzen ist ein ganz anderer Vorgang. Sie erfolgt unter vollständiger Übertragung von Elektronen auf andere als das Mutteratom, im Sinne der von KOSSEL am deutlichsten ausgesprochenen Auffassung. Daher sind diese Moleküle nur unter starker Wärmewirkung einzeln beständig, im festen Zustande gruppieren sie sich unter der Wirkung ihrer Pole in möglichst ausgleichender Art, so daß die Kristallgitter entstehen, welche wir z. B. beim Natriumchlorid kennen, in denen zu jedem Atom einer Art je sechs Atome der entgegengesetzten gelagert sind. Hier ist also die Valenzbetätigung im Einzelmolekül recht wesentlich verschieden von der im Molekülverband.

Auch bei typischen Atombindungen gehören die Bindungselektronen den verbundenen Atomen häufig nicht ganz gleichmäßig an, besonders wenn diese Atome ihrerseits in verschiedener Weise mit anderen Atomen belastet sind. Es wird dann ein Atom negativer erscheinen als das andere, und es wird ein innermolekularer elektrischer Gegensatz entstehen. Vgl. D. VORLÄNDER, Ber. 52, 263 (1919); M. L. HUGGINS, J. Am. Soc. 44, 1607 (1922). A. LAPWORTH, J.

Atom- und Ionenbindungen und nach KNORR identisch mit denjenigen, welche den Aufbau der Moleküle zum Kristall bewirken oder die Solvatbildung zur Folge haben. Diese Bindung wird oft Farbänderung hervorrufen, denn an ihr sind die Bahnen der Valenzelektronen wesentlich beteiligt, und solche „Nebenvalenzverbindungen" enthalten Bindungen, die den „Atombindungen" sehr nahestehen

Im Gegensatz zu den obigen Auffassungen von der „metallischen Bindung" glaubt E MÜLLER[1]) auch bei dieser eine Auffüllung der äußeren Elektronenschale der Metallatome annehmen zu dürfen. Es müßten sich dann die Kerne und Elektronen im Raumgitter so anordnen, wie es im Kristall beobachtet wird, also unter Bildung eines einzigen großen Moleküls, wobei jedes Atom von der größtmöglichen Zahl von Elektronen umgeben ist. Im kristallisierten Metall läge mithin homöopolare Bindung vor, weil Elektronen eines Atoms den Schalen mehrerer Atome gemeinsam sind.

Achtes Kapitel

Die induzierte Polarität und die halbpolare Bindung

Nebst Anhang: Die Bindung durch ungerade Elektronenzahlen und die Valenz des Bors

§ 49. Verschiedenheit im Valenzcharakter des gleichen Atoms je nach Art der Verbindungsgenossen. Daß die rein polare und die rein unpolare Bindung nur Extreme darstellen, ist im vorhergehenden wiederholt dargelegt worden. Wie weit die Annäherung an diese Extreme erfolgt, hängt von der Kombination ab, in der sich das gebundene Atom befindet. Manche Atomarten, wie z. B. der Kohlenstoff und das Silicium, sind zwar ausgesprochen zur Bildung unpolarer Valenz geneigt, während andere, wie die Alkalimetalle oder die Halogene, hauptsächlich polare Valenz zeigen. Aber es ist kein Zweifel, daß selbst der unpolare Charakter der Kohlenstoffverbindungen abgestuft ist bis zu solchen, die eine recht deutliche Polarität besitzen und Umsetzungsreaktionen zeigen, die den Ionenreaktionen nahestehen. Umgekehrt gibt es auch bei den Halogenverbindungen neben den überwiegend polaren solche von bemerkenswert unpolarem Charakter, wie z. B. die Halogenmoleküle selber. Die Polaritätsart wird also durch die Begleitatome modifiziert, und selbst fast rein unpolare Atome, wie Kohlenstoff, können durch Induktion mehr oder weniger stark polaren Charakter annehmen. Gerade beim Kohlenstoff mit seinem zur Unpolarität neigenden Charakter und bei der Fülle seiner Verbindungen muß diese Beeinflussung am meisten in die Augen springen Das vorliegende Kapitel wird sich daher vielfach mit den organischen Verbindungen zu beschäftigen haben. Wenn es gelingt, den Grund der polaren Beeinflussung des Kohlenstoffs klarzulegen und ihre Wirkungsstärke festzustellen, so ist damit die Möglichkeit gegeben, die Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Klassen organischer Verbindungen und ihrer Einzelindividuen zu erklären und vorauszusehen. Gelöst ist dies Problem noch nicht, doch können wir hoffen, wenig-

---

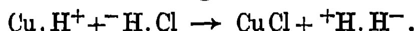
chem. Soc. 121, 416 (1922); W O KERMACK und R. ROBINSON, J chem Soc 121, 427 (1922), sowie S 168ff.

[1]) Z Elektroch. 31, 155 (1925).

stens den richtigen Weg zur Lösung erkannt zu haben und die Ursache zu sehen, warum überhaupt eine verschiedenartige Reaktionsfähigkeit verschiedener Kohlenstoffatome vorliegt, die man früher als unter dem Einfluß „negativierender" oder „positivierender" Substituenten oder unter der Wirkung „ungesättigter Bindungen" entstanden mehr klassifizierte als erklärte.

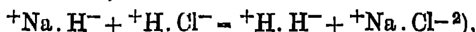
Es sei zunächst an anderen Elementen als dem Kohlenstoff durch einige Beispiele belegt, daß das Auftreten positiver oder negativer Wertigkeit eines Elementes vom Milieu abhängig ist.

Betrachtet man mit BERZELIUS die chemische Bindung als durch elektrische Gegensätze hervorgerufen, so folgt aus analogen Überlegungen, wie denjenigen, die zur Aufstellung der elektrischen Spannungsreihe führen, daß man ein Element oder Radikal nicht schlechthin als „positiv" oder „negativ" bezeichnen kann, sondern daß dieser Charakter relativ zu demjenigen der mit ihm verbundenen chemischen Bestandteile sein muß. WURTZ[1]) hat wohl zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß der Wasserstoff sowohl als positives wie als negatives Element reagieren kann, z. B. in der Umsetzung



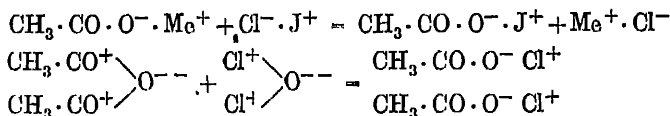
$$Cu.H^{+} + {}^{-}H.Cl \rightarrow CuCl + {}^{+}H.H^{-}.$$

Seine Vermutung bestätigte sich später durch die Reaktionen, welche die Alkalihydride einzugehen vermögen, z. B.



$${}^{+}Na.H^{-} + {}^{+}H.Cl^{-} = {}^{+}H.H^{-} + {}^{+}Na.Cl^{-}$$ [2]),

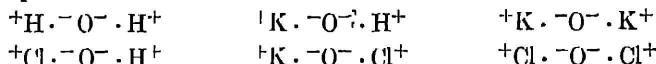
wie ja besonders noch MOERS[3]) nachzuweisen vermochte, daß bei der Elektrolyse dieser Hydride der Wasserstoff in der Tat zur Anode wandert. Ähnlich zeigte später R. KREMANN[4]), daß bei der Elektrolyse von Metallegierungen das eine der Metalle sich zum positiven Pol begibt, während die Metalle in Salzen doch stets zur Kathode wandern. — Daß die im allgemeinen negativ auftretenden Halogene auch als positive Elemente fungieren können, erwies P. WALDEN[5]), der zu zeigen vermochte, daß z. B. das Brom in gewissen Lösungsmitteln den Strom zu leiten vermag, was er auf seine Konstitution als $^{+}Br{-}Br^{-}$ zurückführt[6]). Schon früher hatte SCHÜTZENBERGER[7]) Umsetzungen zwischen Metallacetaten und Halogenverbindungen ausgeführt, aus denc [illegible] Metallen zu vertreten vermögen, z B. in den Reakt.



$$CH_3 \cdot CO \cdot O^{-} \cdot Me^{+} + Cl^{-} \cdot J^{+} = CH_3 \cdot CO \cdot O^{-} \cdot J^{+} + Me^{+} \cdot Cl^{-}$$

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CO^{+} \\ CH_3 \cdot CO^{+} \end{matrix} \Big\rangle O^{--} + \begin{matrix} Cl^{+} \\ Cl^{+} \end{matrix} \Big\rangle O^{--} = \begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot O^{-}\ Cl^{+} \\ CH_3 \cdot CO \cdot O^{-}\ Cl^{+} \end{matrix}$$

Neuerdings haben besonders J. F. DURAND und R. NAVES[8]) darauf hingewiesen, daß in der unterchlorigen Säure und im Chlormonoxyd das Chlor eine positive Rolle spielt und daß die Formeln



$$^{+}H \cdot {}^{-}O^{-} \cdot H^{+} \qquad {}^{+}K \cdot {}^{-}O^{-} \cdot H^{+} \qquad {}^{+}K \cdot {}^{-}O^{-} \cdot K^{+}$$

$$^{+}Cl \cdot {}^{-}O^{-} \cdot H^{+} \qquad {}^{+}K \cdot {}^{-}O^{-} \cdot Cl^{+} \qquad {}^{+}Cl \cdot {}^{-}O^{-} \cdot Cl^{+}$$

[1]) La Théorie atomique Paris 1879, 151 — [2]) Vgl auch JONES, J Am Soc 40, 259 (1918) — [3]) Z anorg Ch 113, 179 (1920). — [4]) Monatsh 44, 401 (1924) — [5]) Z. phys Ch 43, 385 (1903) — [6]) Vgl jedoch BRUNER, GALECKI und BECKIER, Z phys Ch 84, 513, 570 (1913) — [7]) Thèse Paris 1863, No 249 — [8]) Bl Soc chim (4) 37, 1147 (1925)

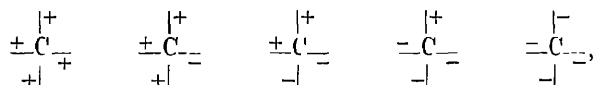
analog gebaut sind. Für den relativ positiven Charakter des Chlors im Hypochlorit spricht dessen Entstehungsweise



das Verhalten bei der Elektrolyse, wo die unterchlorige Säure als amphoterer Elektrolyt fungiert, sowie eine ganze Reihe von Reaktionen organischer Natur, die im einzelnen hier nicht aufgeführt werden können. Auch im Chlorazid kann man das Chlor als den positiven Molekülbestandteil betrachten:



Es fragt sich nun, ob in einem Molekül wie Cl_2 der polare Gegensatz der beiden Atome bereits besteht, oder ob er erst bei der Reaktion entwickelt wird, indem das hinzutretende Reagens die beiden Chloratome verschieden beeinflußt. Nimmt man, wie dies vielfach geschieht, als Vorstufe der Umsetzung die Bildung eines Additionsproduktes, eines „Adduktes" (VORLÄNDER), an, so muß das Chlormolekül seine Symmetrie verlieren, wenn nicht auch das andere Molekül rein symmetrisch ist. Es wird dann das eine Chloratom unter einem andersartigen Einflusse des zweiten Moleküls stehen als das andere. Diese Anschauung ist wohl der entgegengesetzten vorzuziehen, die schon im ursprünglichen Molekül einen polaren Gegensatz annimmt Eine solche Ansicht vertritt H. S. FRY[1]). Die Möglichkeit verschiedenartiger, bald positiver, bald negativer Valenzbetätigung des gleichen Elementes glaubt er aus der Annahme herauslesen zu können, daß solche Moleküle schon an sich die Konstitution $\overset{+}{H}—\overset{-}{H}$ oder $\overset{+}{Cl}—\overset{-}{Cl}$ besitzen. Reagieren diese nun unter Bildung von Chlorwasserstoff, so sollte dieser in zwei „elektromeren" Formen, $\overset{+}{H}—\overset{-}{Cl}$ und $\overset{-}{H}—\overset{+}{Cl}$, entstehen, die dann allerdings oft durch irgendeinen Ausgleich identisch werden. Dagegen glaubt FRY aus Spektralerscheinungen im Ultraviolett schließen zu dürfen, daß wenigstens beim Benzol und beim Naphthalin wirklich verschiedene „Elektromere" auftreten. Für das Kohlenstoffatom selbst ergeben sich nicht weniger als fünf „elektronische" Typen



die in ihrer Anwendung verschiedene Formen der Kohlenwasserstoffe ermöglichen, durch welche „Elektromere" zustande kommen, deren „Phasotropie" das Ultraviolettspektrum bedingt[2]).

§ 50. Zurückführung der Verschiedenheit auf Elektronenabgabe und -aufnahme. Fragt man sich nun, wodurch eine solche Differenz der positiven oder negativen Betätigungsweise eines Atoms verursacht werden kann, so liegt am nächsten, eine Elektronenübertragung oder eine Elektronenaufnahme dafür ver-

[1]) Z. phys Ch. 76, 385, 398, 591 (1911)

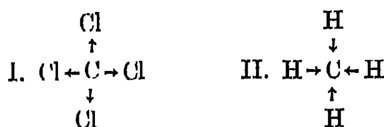
[2]) Anwendung der elektronischen Valenzauffassung auf das Kohlenstoffatom und das Benzolproblem und Zurückführung gewisser, sonst als sterisch bedingt angesehener anormaler Eigenschaften auf „positive" und „negative" Valenzen. J. Am Soc 34, 662 (1912), 36, 248, 262, 1035 (1914); 37, 855, 863, 883 (1915), auf die Eigenschaften der „freien Radikale": Z. phys Ch. 90, 458 (1915)

antwortlich zu machen, d. h. die Valenz als eine polare anzunehmen. Der zweite Schritt ist dann, die Übertragung nicht als vollständig, sondern nur als eingeleitet anzusehen, die Elektronenstruktur also als verzerrt zu betrachten. Dann wären diese Verbindungen Mitteldinge zwischen den polaren und den rein unpolaren Verbindungen. Die letztgenannte Vorstellung dürfte die richtige sein. Daß sie, als die kompliziertere, zeitlich erst später auftauchte, ist verständlich. Das Verdienst, die Induktionswirkung der Begleitatome auf die Valenz des Kohlenstoffatoms zuerst ausführlich erörtert zu haben, gebührt FALK und NELSON, die diesem Problem eine größere Reihe von Abhandlungen widmeten. Sie sahen die Ursache der Änderung der Valenzeigenschaft rein in der „Korpuskel"-Übertragung in THOMSONS Sinne (vgl. S. 83f.), für die wir ja jetzt den Ausdruck „Elektronen"-Übertragung gebrauchen können. Je nach Aufnahme oder Abgabe von „Korpuskeln" können die Atome verschiedenen Charakter gewinnen, und gerade bei Atomen von nicht ausgesprochenem elektrochemischem Charakter, wie Kohlenstoff, wird die Möglichkeit vorhanden sein, daß beide elektronische Typen sich bilden. Diese Idee von FALK und NELSON ist durchaus richtig, nur darf man nicht eine völlige Übertragung, sondern ein mehr oder weniger starkes Hinneigen der Elektronen annehmen, um der Wahrheit besser zu entsprechen.

Einige Beispiele der FALK-NELSONschen Folgerungen seien hier gegeben·

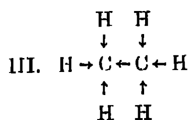
Im Tetrachlorkohlenstoff (I.) und im Methan (II.) spielt nach FALK und NELSON[1]) der Kohlenstoff insofern eine verschiedene Rolle, als er unter der Induktion des Chlors bzw. Wasserstoffs im ersten Falle Elektronen abgegeben hat, im zweiten solche aufgenommen hat.

Es läßt sich dies in der Formel dadurch zum Ausdruck bringen, als die „Valenz" nicht durch einen Strich, sondern durch einen Pfeil wiedergegeben wird, dessen



Richtung diejenige der Elektronenübertragung bedeutet. Es ist nun zweifellos falsch, auf diese unpolaren Verbindungen die polaren Formeln anzuwenden; dennoch brachten FALK und NELSONS Arbeiten einen großen Fortschritt, weil sie als erste die Bedeutung der Induktion für das Verhalten der Atome erkannten und diskutierten.

Zu fehlerhaften Resultaten gelangten sie bei der Diskussion des Äthanmoleküls (III.). Bei solchen Verbindungen mit paarer Atomzahl kann nach ihrer Betrachtungsweise die Rolle



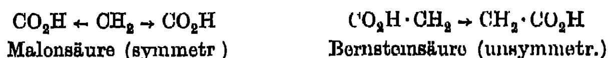
der beiden Kohlenstoffatome nicht die gleiche sein, eines muß negativ, das andere positiv sein, die Verbindung ist unsymmetrisch. Dennoch konnen auch nach dieser Auffassung nicht zwei

---

[1]) School of Mines Quarterly 30, 170 (1909), J. Am Soc. 32, 1637 (1910), 33, 1140 (1911), VIII. Int Congr. of Applied Chemistry 1912, Bd 6, 212, J pr Ch. (2) 88, 97 (1913).

verschiedene Äthane existieren, denn denkt man sich die Pfeilrichtung umgekehrt, so nimmt zwar jedes der beiden Kohlenstoffatome eine andere Funktion an als vorher, aber die Änderung hat doch zu einem Molekül völlig gleicher Art geführt — Auch NELSON-FALKS Erklärung der elektrischen Leitfähigkeit von Triphenylmethanlösungen auf dieser Basis ist nicht einwandfrei. Sie nehmen an, daß in den Lösungen Hexaphenyläthan vorliege und daß die erwähnte Ungleichartigkeit der Äthan-Kohlenstoffatome die elektrische Beeinflußbarkeit bedinge. Schon die Voraussetzung ist unrichtig

Sobald man jedoch keinen vollkommenen Elektronenübergang, sondern nur ein Hinneigen von Elektronen aus der ursprünglichen Gleichgewichtslage infolge der Induktion durch die Nachbaratome annimmt, werden FALK und NELSONS Folgerungen bedeutungsvoll. Diesen Schluß ziehen FALK und NELSON aber nicht. Mit ihm würde sich auch ebenso oder besser die von FALK und NELSON hervorgehobene und auf vollkommenen Elektronenübergang zurückgeführte Tatsache erklären, daß der Unterschied im Verhalten von Säuren paarer und unpaarer Kohlenstoffzahl mit der Unsymmetrie bzw der Symmetrie des Moleküls zusammenhängt, wie folgende Formeln zeigen:



$CO_2H \leftarrow CH_2 \rightarrow CO_2H$ Malonsäure (symmetr.) $CO_2H \cdot CH_2 \rightarrow CH_2 \cdot CO_2H$ Bernsteinsäure (unsymmetr.)

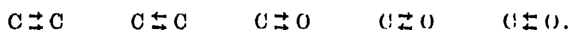
Eine interessante Deutung ergibt sich ferner für das Auftreten verschiedengroßer Dissoziationskonstanten bei organischen Säuren aus der Annahme, daß bei Substitution mit sauren Resten Umkehrung der Bindungsrichtung der Valenz eintritt. Von den vier Formeln[1])



I. $\rightleftarrows C \cdot CO_2H$ II. $\leftrightarrows C \cdot CO_2H$ III. $\rightleftarrows C \cdot CO_2H$ IV. $\leftrightarrows C \cdot CO_2H$

entspricht die erste der Methankonfiguration, die letzte der CCl_4-Konfiguration (vgl. oben). Die vier Klassen heben sich in der Größe ihrer Dissoziationskonstanten leidlich scharf voneinander ab. Auch aromatische, mehrbasische und ungesättigte Säuren zeigen Dissoziationskonstanten, deren Größe zu den obigen Betrachtungen stimmt. Daß man diese Dinge allerdings auch anders als durch Änderung der Valenzrichtung erklären kann, liegt auf der Hand.

Zu besonders wichtigen Folgerungen führt die NELSON-FALKsche Auffassung bei der „mehrfachen Bindung", teils für das Voraussehen von Isomerien, teils für die Konstitutionsbestimmung durch Reaktionsfähigkeit Bei Doppelbindungen müssen schon durch die Valenzrichtung Isomerien eintreten können·



$C \rightleftarrows C \quad C \leftrightarrows C \quad C \rightleftarrows O \quad C \leftrightarrows O \quad C \leftrightarrows O.$

Solche sind verschiedentlich beobachtet worden, ohne daß die alte Theorie, die die Valenz unpolar behandelt, ihre Ursache erkennen läßt. Schließlich ist die auswählende Natur der beiden Hälften der Partialvalenz durch Annahme der gerichteten Bindung besonders leicht erklärlich, die ja in nuce schon in der Annahme THIELES lag (vgl S. 72), daß die einzelnen C-Atome entgegengesetzte Ladung im Sinne von $-\overset{+}{C}=\overset{-}{C}-\overset{+}{C}=\overset{-}{C}-$ besitzen

In Kohlenstoffverbindungen mit Doppelbindung müssen nach FALK und NELSON folgende „Valenzrichtungen" auftreten können.



I. $CR_2 \rightleftarrows CR_2$ II. $CR_2 \leftrightarrows CR_2$ III $CRR' \rightleftarrows CRR'$ IV $CRR' \leftrightarrows CRR'$.

Ein Konstitutionsunterschied nach I. und II. hat sich bisher durch Isomerieerscheinungen nicht nachweisen lassen. Aber bei unsymmetrischen Verbindungen, wie $CH_3 \cdot CH{=}CH_2$, bei der die drei Konfigurationen



$CH_3 \cdot CH \rightleftarrows CH_2 \quad CH_3 \cdot CH \leftrightarrows CH_2 \quad CH_3 \cdot CH \leftrightarrows CH_2$

[1]) Nach H. FRY, J. Am Soc 34, 664 (1912) ist die Anzahl dieser Formeln noch zu verdoppeln, da Bindung der Carboxylgruppe im Sinne von $\leftarrow CO_2H$ und $\rightarrow CO_2H$ zu berücksichtigen ist. Nach FALK, J. Am Soc 34, 1041 (1912), wirkt jedoch die CO_2H-Gruppe ausschließlich negativ

denkbar sind, wird sich zeigen lassen, ob die letzte oder eine der beiden ersten vorliegt. Denn bei den ersten wird sich z B. bei Addition von HJ das Jodatom stets an das eine, das H-Atom stets an das andere C-Atom anlagern, es wird also ein einheitliches Reaktionsprodukt entstehen, nach der dritten Formel kann aber das Jod ebensogut an das eine wie auch an das andere C-Atom herantreten und es werden daher die beiden Isomeren CH_3CH_2-CHJ und $CH_3 \cdot CHJ-CH_2$ nebeneinander gebildet werden. Da letzteres der Fall ist, schließen FALK und NELSON auf die Konfiguration $CH_3 \cdot CH \rightleftarrows CH_2$. – Bei dreifachen Bindungen soll meist „gerichtete" (besser gesagt· „polare") Valenz im Sinne von $-C \rightleftarrows C-$ vorliegen, denn Anlagerungsreaktionen, wie z. B

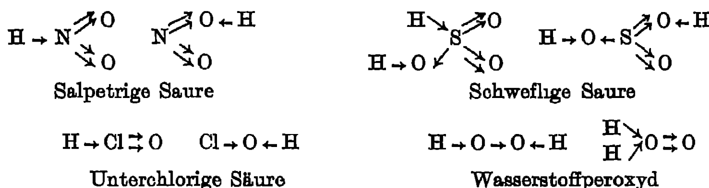


$$CO_2H \cdot C \rightleftarrows C \; CO_2H + Br_2 = CO_2H \cdot CBr \rightleftarrows CBr \cdot CO_2H$$

führen meist zu zwei Dritteln der Dibromfumar- und einem Drittel der Dibrommaleinsaure. Sieht man den Unterschied der beiden Säuren eben in der Art der Valenzrichtung, so ist dies Resultat plausibel, wenn die drei Bindungen $\rightleftarrows$ jede die gleiche Angreifbarkeit besitzen, es liefert dann die Sprengung der nach links gerichteten Bindung die eine, die der nach rechts gerichteten beiden Bindungen jeweilen die zweite Säureart.

Großer sind die durch Richtungsumkehr eintretenden Eigenschaftsunterschiede beim Stickstoff Dieser kann, gemäß THOMSONS Theorie, entweder drei Korpuskeln aufnehmen (NH_3) oder deren funf abgeben (N_2O_5) Die aus der Formel $H_2 \rightleftarrows N \rightarrow N \rightleftarrows H_2$ ersichtliche Verschiedenheit der N-Atome im Hydrazin macht sich in der verschieden großen Intensität der Anlagerungsfähigkeit, z B für HCl, kenntlich. Den Diazoniumverbindungen soll die Formel $R \rightarrow N \rightleftarrows N$ (mit $\downarrow X$ am ersten N), den Syndiazoverbindungen die Konfiguration $R \rightarrow N \rightleftarrows N \rightarrow X$, den Antidiazoverbindungen $R \rightarrow N \rightleftarrows N \leftarrow X$ zukommen.

Auch die bei Hydroxylverbindungen oft auftretende Tautomerie läßt sich in der Formelsprache von FALK und NELSON gut wiedergeben



Salpetrige Saure — Schweflige Saure

Unterchlorige Säure — Wasserstoffperoxyd

Über eine Klassifikation der chemischen Reaktionen, die sich aus den NELSON-FALKschen Anschauungen ergibt, vgl J. M NELSON, H T BEANS und K. GEORGE FALK[1]). Eine Übertragung auf Komplexverbindungen NELSON und FALK[2])

Gegen die NELSON-FALKsche Auffassung der Valenz wendet sich ROGER F BRUNEL[3]) mit Gründen, unter denen einige bemerkenswert sind. Der chemische Augenschein stützt vielfach die Ansichten von NELSON-FALK nicht, z. B was das Zickzackverhalten der Eigenschaften von aufeinanderfolgenden Verbindungen in homologen Reihen anbetrifft. Die „Elektromerie" bewahrt sich bei keiner Gesetzmäßigkeit vollkommen, und kein einziger Fall von „Elektroisomerie" ist bekannt[4]) Auch die physikalischen Experimente widersprechen nach BRUNELS Meinung den zu fordernden Erwartungen. Belege fur seine Ausfuhrungen zu bringen, ist hier in Kürze nicht moglich und wohl auch insofern uberflüssig, als im folgenden die von ihm erkannten Schwachen der NELSON-FALKschen Theorie sich ohne weiteres bemerkbar machen werden.

[1]) J Am Soc. 35, 1810 (1913) – [2]) J Am. Soc 37, 274 (1915), vgl S. 235 – [3]) J Am. Soc 37, 709 (1915), NELSON und FALKS Replik. ebendort 2368.

[4]) Nach HARRY SHIPLEY FRY, J Am Soc. 34, 664 (1912) ist die Zahl der Isomerien FALKS sogar noch ungenugend Bei substituierten Carbonsauren sollten nicht vier, sondern acht Klassen existieren

NELSON-FALKS extrem-polare Theorie ist sicherlich nicht haltbar, der Einwand, durch den sie wohl am glattesten zu erledigen ist, besteht darin, daß sie eine bedeutend größere Anzahl von Isomeren voraussehen läßt, als in Wahrheit existieren. Die Annahme, daß eine nachträgliche Umwandlung solcher Isomerer ineinander stattfinden soll, würde nichts anderes bedeuten, als daß diesen elektronischen Extremstufen keine reelle Bedeutung zukommt, daß sie also im einzelnen nicht betrachtet werden dürfen. Vielmehr würde dann ein Gleichgewicht im Sinne der STARK-KAUFFMANNschen und übrigens auch der THOMSONschen Auffassung anzunehmen sein, d. h. die Kohlenstoffverbindungen erreichen eben weder das Ideal der polaren, noch das der unpolaren Verbindung, sondern ihr Charakter ist abhängig von den Begleitatomen. In diesem Sinne des „induzierten Valenzcharakters" entwickelt sich dann die elektronische Auffassung der organischen und anderer Verbindungen weiter.

§ 51. Zurückführung der Verschiedenheit auf Induktion. FALK und NELSON betrachten die Polarität auch in den organischen Verbindungen als eine vollständige. Durch Elektronenabgabe oder -aufnahme erhält das Kohlenstoffatom einen verschiedenen Charakter. Es ist J. STARKS Verdienst, darauf hingewiesen zu haben, daß eine solche Differenz im Verhalten auch eintreten kann und muß, ohne daß das Kohlenstoffatom Elektronen gewonnen oder verloren hat. Je nach der Intensität, mit der ein ihm verbundenes Atom Elektronen von ihm abzieht, ohne sie ihm zu entreißen, muß sich der Charakter des Valenzfeldes ändern, das noch für die Bindung anderer Atome zur Verfügung steht. STARK sieht bekanntlich (vgl. S. 86) die positive Atomwirkung als vom Atominneren selbst veranlaßt an, nicht etwa nur als einen Mangel negativer Wirkung. Es führt das nur zu einem anderen Gesichtswinkel als dem jetzt üblichen, ohne im ganzen einen Gegensatz zu produzieren. In STARKS Sprache ist die Methylgruppe deshalb positiv, weil die drei Valenzelektronen der Wasserstoffatome drei solchen des Kohlenstoffs sehr nahegetreten sind, weshalb sich der von ihnen bedeckte Oberflächenteil unter starker negativer Beeinflussung befindet. Somit bleibt für das vierte Valenzelektron des Kohlenstoffs nur wenig Energie der positiven Valenzfläche übrig, die Bindung zwischen ihm und dem Kohlenstoffatom wird gelockert und das vierte Valenzfeld gewinnt mehr positiven Charakter. Eine Negativierung des Kohlenstoffatoms kann umgekehrt eintreten, wenn die mit ihm verbundenen Atome einen Teil seiner Valenzelektronen stark abziehen, so daß die restlichen ihm um so näher treten können. Das ist z. B. bei der Bindung mit Stickstoff der Fall: Werden in der C≡N-Gruppe drei Elektronen des C-Atoms zum Stickstoff hingezogen, so kann das vierte um so näher an den positiven Atomrest herantreten, und ähnliches ist der Fall bei der dreifachen C≡C-Bindung, wodurch die Radikale C≡N und C≡C die Eigenschaft gewinnen, Metalle ketten zu können. Es tritt hier also eigentlich keine neue „Valenz" auf, sondern es wird nur durch Kraftfeldverschiebung die Möglichkeit zu einer vorher unmöglichen Betätigung gegeben.

Überträgt man diese Anschauungen auf unsere heutigen elektronischen Anschauungen vom Atom, so ergeben sich direkt die Betrachtungsweisen, welche KERMACK und ROBINSON (vgl. S. 172), oder in verfeinerter Form HØJENDAHL (vgl. S. 175) oder LUCAS (S. 176) über die Oktettverzerrungen geäußert haben und

die nach dem jetzigen Stande unseres Wissens wohl der Wahrheit am nächsten kommen.

Jedoch auch ohne im einzelnen auf die Elektronenstruktur der Oktetts näher einzugehen, kann man, wie H. PAULY[1]) dies getan hat, mit dem hier eingeführten Gedanken der Elektronenverzerrung durch induzierte Polarität sehr erfolgreich eine größere Anzahl von Eigenschaften physikalischer und reaktionsmäßiger Natur bei organischen Körpern deuten. Vor allem ergibt sich hier bereits die Wirkung einer Elektronenverzerrung nicht nur zum Nachbaratom, sondern über die ganze Kette hin. Im übrigen lehnt sich PAULY zunächst noch an die STARKschen Anschauungen an.

Nur ein Beispiel sei für diese Dinge gegeben[2]), nämlich die Erörterung der Verhältnisse bei der Oxymethylenketongruppierung, $O{=}\overset{|}{C}\cdot\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}\cdot OH$. In der folgenden Figur sind die großen Kreise Atomrumpfe, die kleinen Valenzelektronen. Die festere Bindung ist durch einen dickeren Strich wiedergegeben:

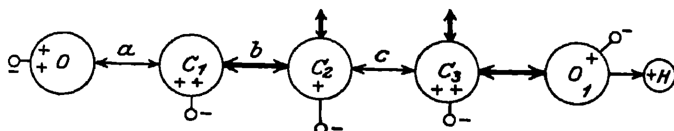


Fig. 73. Oxymethylenketon nach PAULY

Das chemische Verhalten der Verbindung zeigt, daß C_3 und C_1 miteinander fest verbunden sind. Dadurch wird einerseits der Wasserstoff ionisiert und andererseits die negative Ladung von C_3 vom Sauerstoff stark in Anspruch genommen, wodurch das gelockerte Valenzelektron an C_3 zurückgezogen wird. Gleichzeitig wird die Bindung c zum Atom C_2 schwächer, wodurch diesem stärkere Ladungen zur festeren Bindung an C_1 verfügbar werden, das infolgedessen den Sauerstoff nicht mehr so stark anziehen kann. Dieser erhält dadurch eine Verstärkung seiner positiven Felder und zieht sein gelockertes Valenzelektron zurück, wodurch der Sauerstoff weniger reaktionsfähig werden muß, wie das die Erfahrung zeigt.

Wir sehen so ein Abwechseln der Bindefähigkeit bei einer Kette von Kohlenstoffatomen, das mit einem polaren Wechsel parallel geht. Denn wenn ein Elektron sich von der Masse entfernt, sich also in loserer Bindung befindet, so nähert sich die Bindungsweise der der Metalle, in umgekehrtem Falle der der Metalloide (HENRICH). Lockerung und Festigung der Elektronenbindung durch benachbarte, eventuell neu hinzutretende Atome bestimmt die Änderungen des Verbindungscharakters durch Substitution, und die hierdurch hervorgerufene Abwechselung in der Bindefestigkeit und Polarität veranlaßt, daß gewisse physikalische Konstanten, wie Schmelzpunkt, Dissoziationskonstante und spezifische Wärme, bei geradlinigen gesättigten Ketten nur oszillierend ansteigen.

Auf die sehr interessanten Folgerungen, die H. PAULY durch Weiterführung der STARKschen Anschauungen über den Bau des Benzols und seiner Substitutionsprodukte zieht, besonders auch bezüglich der dirigierenden Wirkung bei der Substitution, kann nur hingewiesen werden. Es sind hierin die Vorläufer der neueren Anschauungen der Wirkung induzierter Polarität zu erblicken.

[1]) Ann 383, 256 (1911), J. pr. Ch (2) 98, 106 (1918); Ber 48, 937 (1919), Z anorg Ch 119, 271 (1921) — [2]) Vgl HENRICH, Jb Rad. 19, 25 (1922).

Die Betrachtungen über Valenzbeeinflussung auf Grund elektrischer Induktion spielen von nun an fortdauernd eine große Rolle in den Überlegungen besonders der organischen Chemiker. Soweit sie überwiegend angestellt werden, um den Verlauf organischer Reaktionen zu erklären, wie dies u. a. in den sehr interessanten Arbeiten von FLÜRSCHHEIM, MICHAEL, VORLÄNDER u. a. geschieht, können sie hier nicht erörtert werden. Andere Arbeiten, welche das Verhalten der organischen Körper hauptsächlich zu dem Zwecke studieren, Aufschluß über das Wesen der chemischen Bindung zu erhalten, oder Betrachtungen über Valenzteilung, wie diejenigen von THIELE (S. 72), FRY (S. 164f.), dürfen jedoch in diesem Buche nicht übergangen werden.

Am deutlichsten zeigen sich die Einflüsse der Valenzinduktion an den alternierenden Eigenschaften der Atome in Ketten. Diese Einflüsse bestimmen den Substitutionsort der organischen Körper entscheidend und veranlassen die Zickzackkurven der physikalischen Eigenschaften homologer Reihen. Auch die Substitution in Verbindungen mit „Partialvalenzen" kann erst unter diesem Gesichtspunkt befriedigend gedeutet werden. Besonders in der englischen und amerikanischen Literatur ist von der Theorie der induzierten Polarität in den letzten Jahren ausgiebiger Gebrauch gemacht worden. An dieser Stelle müssen wir uns in Anbetracht des großen Umfanges dieser Literatur darauf beschränken, die theoretischen Grundlagen dieser Bindungslehre zu erörtern und durch wenige Beispiele zu belegen.

Während früher der elektronische Charakter dieser Einwirkung noch vernachlässigt werden konnte (FLÜRSCHHEIM, VORLÄNDER) oder nur diskussionsweise berücksichtigt wurde (LAPWORTH), stehen die neueren überzeugendsten Ausführungen (KERMACK und ROBINSON, LOWRY, INGOLD, LUCAS u. a.) durchaus auf dem Boden der Oktett-Theorie. Nichtsdestoweniger sind auch die erstgenannten Untersuchungen bedeutungsvoll, da sie die Erscheinungen bereits richtig erfassen, ohne sich auf eine Deutung festzulegen.

Ohne im einzelnen auf die Elektronengruppierung im Molekül einzugehen, benutzt A. LAPWORTH[1]) das „Prinzip der induzierten abwechselnden Polaritäten"[2]), um Beziehungen zwischen den Eigenschaften der „Partialvalenzen" und dem elektronischen Bau der Moleküle herzustellen. LAPWORTHs Grundannahme ist die, daß jedes Atom einer (organischen) Verbindung eine gegebene (maximale) Anzahl von Bindungsmöglichkeiten oder Valenzlinien besitzt. Mehr Valenzlinien vermag das Atom nicht aufzunehmen, wohl aber weniger, so daß lokal auch ein Valenzmanko vorliegen kann. Die Gesamtzahl dieser Valenzlinien bleibt in einem bestimmten Molekülteil konstant, doch können sie innerhalb des Moleküls oder auch nach der Umgebung hin ihre Stellung wechseln. In diesem Punkte sieht LAPWORTH einen Unterschied seiner Theorie gegenüber z. B. derjenigen von THIELE, nach der der Gesamtvalenzbetrag am Atom stets vorhanden, jedoch nicht immer ausgenutzt ist. Das Manko einer Partialvalenz an einer Stelle, die imstande wäre, eine solche zu tragen, bezeichnet er in seinen Formeln mit einem × und nennt solche Minusvalenzen „virtuelle Valenzen", im Gegensatz zu „realen Valenzen", positiven Va-

[1]) J. chem. Soc. 121, 416 (1922). – [2]) Mem. Manchester Phil. Soc. 64, III, 1 (1920).

lenzen (nicht im elektrischen Sinne) Die Summe von virtuellen und realen Valenzen ist gleich der Maximalvalenz Die virtuelle Valenz unterscheidet sich von der Residual- oder latenten Valenz dadurch, daß letztere einen Überschuß, eine nicht ausgenutzte Valenz darstellt, während die virtuelle Valenz ein wahres Defizit bedeutet[1])

Es können nun durch Beeinflussungen verschiedener Art, wie thermische oder Strahlungsstoße, durch Assoziationstendenz oder Komplexbildung u a m in dem normalen Zustand der Verbindung Störungen auftreten. Hierdurch wird ein Zwang (constraint) auf die betroffenen Atome ausgeübt, die danach streben, ihre normalen Verhältnisse wiederzugewinnen. Dabei kann eine andersartige Valenzverteilung erfolgen als die im Ausgangskörper, doch darf die gesamte Zugkraft an allen Teilen des veränderten Moleküls nicht größer sein als der primär ausgeübte Zwang.

Sind nicht alle Atome einer Kette gleichartig, so wird unweigerlich von einem differierenden Atom ein Zwang auf die übrigen Atome der Kette ausgehen Dieses Atom wird das „Schlüsselatom" genannt und in den unten angedeuteten Kettenmolekülen mit A_0 bezeichnet Es wird bei organischen Verbindungen oft nicht durch Kohlenstoff, sondern durch Halogen, Stickstoff usw. dargestellt Ist das Schlüsselatom positiv, so wird es das nebenstehende Kohlenstoffatom A_1 negativieren, dadurch wird das nächste Kohlenstoffatom A_2 wieder positiv, A_3 negativ usf., so daß gemäß der Theorie von der induzierten Polarität der Charakter der Atome in der Kette alterniert.

LAPWORTH nimmt nun an, daß jede Bindung in drei gleiche Teile zerfallen kann Die mögliche Veränderung eines Moleküls durch Zwang wird dann in Fig 74 wiedergegeben, in der das mittlere das Ausgangsmolekül darstellt[2])

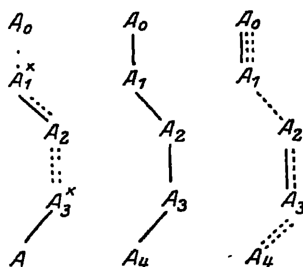


Fig 74

Bei Veränderung in das linksstehende Molekül tritt also bei A_1 und A_3 Mankovalenz auf, bei derjenigen in das rechtsstehende sieht man z. B. zwischen A_0 und A_1 Erhöhung der Valenz über den normalen Wert Indem das Schlüsselatom in einem Falle positiv, im zweiten negativ angenommen wird, entstehen vier Möglichkeiten der Molekülveränderung Je größer der „Zwang" ist, um so größer kann

[1]) Auf eine nähere Darstellung der Partialvalenztheorie LAPWORTHS sei hier verzichtet, da sie durch später wiedergegebene Ausführungen anderer Autoren überholt ist

[2]) Die Figur ist gegen das Original vereinfacht, um den Gegenstand in Kürze verständlich zu machen, einige Feinheiten müssen allerdings so unerklärt bleiben

die Valenzveränderung am Schlüsselatom angenommen werden. Freie Valenzen treten in diesen Formeln nicht auf.

Für die elektrische Deutung dieser Auffassung zog LAPWORTH zuerst Auffassungen in Frage, wie sie etwa der ersten Arbeit von THOMSON (vgl. S. 83) entsprachen. Die Konstanz der Valenzkraft bedeutet ihm die Konstanz der Summe der elektrischen Kraftröhren auf dem Atom; die „reelle" Valenz nimmt ihren Ausgang vom Äußeren, die „virtuelle" vom Kern des Atoms[1]). Jedoch kann man bereits in der Möglichkeit der Dreiteilung der Valenz Anstoß nehmen. Setzt man, wie J. COHEN[2]) dies anregte, eine Zweiteilung, so ergeben sich Bilder, die den LEWIS-LANGMUIRschen Modellen nahekommen, und die Partialvalenz entspräche der Bindung durch ein Elektron. Demgegenüber möchte LAPWORTH die Vorstellung von Kraftfeldern nicht völlig aufgeben, weil er die Erscheinungen der „induzierten Polarität", die sich bei den Reaktionen der organischen Verbindungen äußern, mit diesen besser erklären zu können glaubt. Doch diskutiert er die Verhältnisse auch auf Grund der Elektronentheorie. Virtuelle Valenz würde dann vorliegen, wenn das Atom ein Elektron verloren hat, reelle dagegen, wenn es ein ungekettetes Elektron mehr hat als im stabilen Zustand des Moleküls. Demnach werden Atome mit virtueller Valenz das Bestreben haben, sich mit solchen mit reeller Valenz zu vereinigen. Der oben erwähnte „Zwang" wäre nichts anderes als die Fortbewegung eines Elektrons zu einer anderen Bindestelle. Es müßte dann aber zeitweise Atombindung durch ein Elektron vorliegen, und ob ein Elektron allein bereits für Bindung verantwortlich gemacht werden kann, ist noch die Frage. (Vgl. S. 194.)

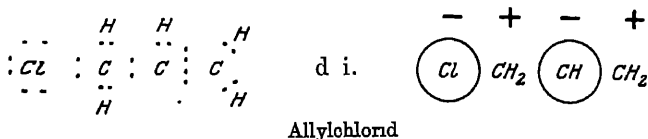
Diesen Gedanken des Hinziehens des Elektrons zu einer neuen Bindestelle, ohne daß es den Zusammenhang mit dem ihm anfänglich zugehörigen Atom verliert, haben dann KERMACK und ROBINSON sowie STIEGLITZ näher ausgeführt, und LUCAS (S. 176) hat ihn in der Form ausgesprochen, die uns heute die plausibelste zu sein scheint. KERMACK und ROBINSON sehen dabei die Größe der Positivität eines Atoms als abhängig von der Größe der Elektronenverzerrung an[3]). Überwiegend negativen Charakter besitzt nach ihnen ein Atom, das von einem stabilen Oktett umgeben ist oder das danach strebt, ein stabiles Oktett zu bilden. Das Oktett ist um so stabiler, je weniger die Elektronen durch Bindung an andere Atome weggezogen werden, und es ist um so widerstandsfähiger, je mehr es sich dem idealen Grad größter Stabilität, also größter Symmetrie, nähert. Umgekehrt strebt ein an einer Stelle labiles Oktett zu weiterem Bruch, und Atome, die ein solches enthalten, werden positiv, in der Tendenz, Elektronen zu verlieren. Übrigens scheint die Anziehungskraft für die Oktettelektronen nicht bei den Atomen aller Elemente gleich zu sein; Sauerstoff, Stickstoff oder Chlor üben als Schlüsselatome eine besondere Attraktion aus, wodurch die Polarität in organischen Molekülen, die diese Elemente enthalten, erhöht wird und in anorganischen bis zur vollkommensten Polarität gesteigert werden kann. Kohlenstoff an sich ist nahezu neutral, aber unter dem Einfluß anderer Atome kann er gleichfalls polar werden. In

---

[1]) Vgl. ähnliche Betrachtungen bei CONANT, J. Am. Soc. 43, 1703 (1921). — [2]) Vgl. bei LAPWORTH. — [3]) J. Chem. Soc. 121, 427 (1922).

der Gruppe >C=O z. B. ist das Sauerstoffoktett das stabilere, indem es die Kovalenz-Elektronen, die es mit dem Kohlenstoff verbinden, dem Sauerstoff annähert, der dadurch das negativere Element wird. Bei Reaktion mit $\overset{-}{X}\overset{+}{Y}$ wird daher $-\overset{+}{C}\overset{-}{X}-\overset{-}{O}\overset{+}{Y}-$ entstehen. Sind zwei gesättigte Kohlenstoffatome miteinander verbunden, so üben sie gegenseitig auf ihre Oktetts nur einen geringen Zug aus; dieser wächst aber bei Verlängerung der Kohlenstoffkette. In genauerer Ausführung liegen die Verhältnisse folgendermaßen:

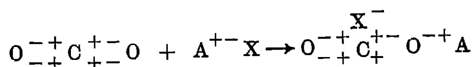
Ein System aus vier Atomen läßt sich wie folgt formulieren: :A:B:C:D: Ist aber aus irgendeinem Grunde das Oktett von A besonders stabil, so wird A die beiden Elektronen an sich heranziehen, die es mit B verbinden. Darum wird B instabiler und vermag nun auch seine anderen Elektronen nur lockerer zu halten. Somit wird das Atom C ebenfalls zwei Elektronen von B verhältnismäßig leicht an sich heranziehen können und seinerseits ein stabiles Oktett bilden, wodurch nun Atom D wieder geschwächt, also positiviert wird. Im Falle des Allylchlorides z. B., dessen Chloratom ausgesprochen negativ ist, wird sich folgendes Bild ergeben:



Allylchlorid

Das „Schlüsselatom" Chlor bewirkt also hier den abwechselnden Charakter der Kohlenstoffatome. Hätte es nicht an sich einen so ausgesprochenen Charakter, sondern hätte es den Charakter z. B. eines gesättigten Kohlenstoffatoms, so könnten es die Elektronen je nach äußeren Einflüssen zum positiven oder negativen machen. Häufig werden mehrere Atome des Moleküls als Schlüsselatome wirken können, und wenn sie in gleichem Sinne wirken, so wird es leicht sein, polare Formeln ausfindig zu machen, die das Verhalten des Moleküls wiedergeben. Daß in ungesättigten Verbindungen die Polarität deutlicher ist als in gesättigten, rührt daher, daß in ihnen ein größerer Zug auf die Elektronen bei der Bindung ausgeübt wird.

Auch J. STIEGLITZ[1]) nimmt als wahrscheinlichste Ursache der Polarität der Kohlenstoffatome in organischen Verbindungen eine Verzerrung der Oktetts an. Selbst bei einfachen Verbindungen, wie CO_2, ist, wie STIEGLITZ ausführt, Polarität schon ersichtlich. Die von THOMSON, LEWIS u. a. angenommene Auffassung als O::C::O würde nicht erklären, warum Wasser, Metallalkyle u. a. sich stets so anlagern, daß deren positiver Bestandteil sich mit dem Sauerstoff, der negative aber mit dem Kohlenstoff vereinigt, wenn man nicht im Sinne der polaren Formel



schon im CO_2-Molekül selbst dem Kohlenstoffatom positiven Charakter gäbe. Vielleicht lassen sich aber beide Auffassungen dadurch vereinigen, daß man bei LEWISscher Schreibweise die Annahme macht, daß die Elektronen dem Kohlenstoffatom ferner stehen als den Sauerstoffatomen, wobei ja dann auch eine Polarität zum Vorschein kommen müßte.

[1]) J. Am. Soc. 44, 1293, 1833 (1922).

In klarster Form stellt dann LUCAS[1]) die Theorie auf, daß die Elektronenverschiebung am Atom (Deformation) diejenigen Erscheinungen veranlaßt, die die vorgenannten Forscher, übrigens auch schon LEWIS selbst, LATIMER und RODEBUSH, sowie E. CUY als abwechselnde Polarität kennzeichnen. LUCAS zeigt zunächst, daß die Erscheinungen des abwechselnden Charakters der Schmelzpunktkurven homologer aliphatischer Verbindungen, die CUY[2]) mit der abwechselnden Polarität in Zusammenhang zu bringen versucht hatte, nicht eine Funktion der Polarität der Atome im Einzelmolekül ist, sondern eine solche des Kristallgitters, da sie bei den Siedepunkten nicht auftritt, und daß die Folgerungen CUYS über die Anlagerungsstelle des Halogens in den Additionsprodukten von Halogenwasserstoff an ungesättigte Verbindungen nicht maßgebend sind, da die experimentellen Grundlagen unzureichend sind. Seine sehr einleuchtende Auffassung über Ursache und Wirkung der Elektronenverschiebung am Kohlenstoffatom ist die folgende:

Ist ein Kohlenstoffatom mit einem negativen Substituenten X verbunden, so wird ein Elektronenpaar zu diesem Substituenten hin verschoben. Das Atom wird dadurch polarisiert, indem seine entgegengesetzte Seite positiv wird. In der Fig. 75

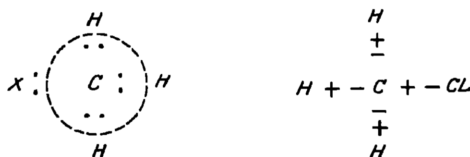


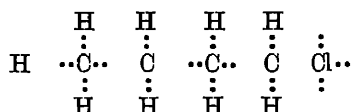
Fig. 75
Polarisiertes Atom nach CUY CH_3Cl nach CUY

stellt der punktierte Kreis die Lage der um das unbeeinflußte Kohlenstoffatom liegenden Elektronenpaare dar. In CH_3X liegt das dem X zugeneigte Elektronenpaar weiter von C entfernt, als dieser Normallage entspricht, die anderen Paare müssen infolgedessen X naherrücken Nimmt man die elektrostatischen Bedingungen im Methan als die normalen an, so wird das C-Atom im CH_3X an der dem X gegenüberliegenden Stelle positiv, an den anderen negativ Man kann CH_3X daher gemäß Fig. 75 schreiben, in ihm sind alle Elektronen des Kohlenstoffs in Richtung nach Cl hin verschoben. Die Kette C · C · Cl würde dann durch das Schema $-\overline{\underline{C}}+-\overline{\underline{C}}+-$Cl dargestellt werden. Hier bedeutet + natürlich nicht eine positive Ladungseinheit, sondern nur einen weniger negativen Charakter der betreffenden Atomstelle. Weitere wichtige Folgerungen hieraus vgl S. 175ff.

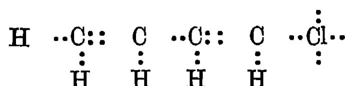
§ 52. Die Dynamik der Valenzinduktion. Die vorangehenden Betrachtungen tragen, soweit sie mit festen Elektronenlagen rechnen, den gleichen Gegensatz zu der BOHRschen Theorie der Elektronenbewegung in sich, den bereits die LEWISsche Theorie in ihrer älteren Form gezeigt hatte. Es ist das Verdienst von KRISTIAN HØJENDAHL[3]), einen Weg gezeigt zu haben, durch den die Betrachtungen, denen

[1]) LUCAS und JAMESON, J. Am. Soc 46, 2475 (1924), LUCAS und MOYSE, ebendort 47, 1459 (1925); LUCAS, SIMPSON und CARTER, ebendort 1462, LUCAS, ebendort 48, 1827 (1926) – [2]) J. Am Soc 42, 1419 (1920) – [3]) J. chem Soc. 125, 1381 (1924)

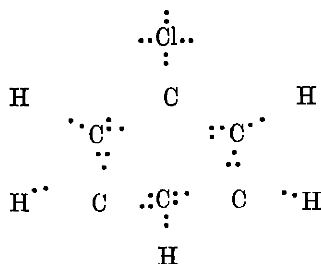
starre Elektronenlage zugrunde liegt, durch solche über die **Bewegungsart** der Elektronen ersetzt werden. HØJENDAHL nimmt mit SIDGWICK (vgl. S. 144) an, daß in Kovalenzverbindungen ein Elektron eine Acht-förmige Bahn um die beiden Atomkerne beschreibt, mit denen es in Zusammenhang steht, derart, daß jeder dieser Kerne im Zentrum eines der beiden Acht-Ringe steht. Es werden daher zwei durch Kovalenz verbundene Kohlenstoffatome besser durch das Zeichen C··C als durch das Zeichen C:C ausgedrückt. Sind nun die beiden Atome einander völlig gleichartig, so sind die beiden Hälften der Acht ganz symmetrisch, sind sie jedoch etwas ungleichartig, so kreisen die Elektronen näher an dem einen C-Atom als am andern, was durch das Zeichen C ··C ausgedrückt werden kann. Nach BOHRS Theorie laufen nun die Elektronen um so langsamer, je **weiter** sie vom Atomkern entfernt sind. Es wird also das im Zeichen C ··C links stehende Atom die Elektronen länger zurückhalten und daher als das negative erscheinen, während das rechtsstehende positiv ist[1]). Eine mit Chlor als „Schlüsselatom" substituierte Kohlenwasserstoffkette wird demnach das folgende Bild bieten, in dem die abwechselnde Polarität der Kohlenstoffatome deutlich erkennbar ist:



Die beobachtbare **Abnahme des Polaritätsunterschiedes** der Kohlenstoffatome mit fortschreitender Entfernung vom Schlüsselatom rührt daher, daß sich die Verzerrungsintensität, die einem induzierten Kohlenstoffatom innewohnt, nicht nur auf das Nachbarkohlenstoffatom auswirkt, sondern auch auf die Wasserstoffatome. Das Nachbarkohlenstoffatom bekommt daher von dieser nur ein Drittel zu spüren, das zweite Kohlenstoffatom dann nur ein Neuntel, das dritte ein Siebenundzwanzigstel usf. Sind aber die Kohlenstoffatome durch Doppelbindungen verkettet, im Sinne von



so vermindert sich die Verzerrungsintensität nur in der Progression $+ 1 - {}^2/_3 + {}^1/_3 - {}^2/_9 + {}^1/_9$. Im Monochlorbenzol, das durch das Schema



[1]) Diese Auffassung wäre gegensätzlich zu der oben wiedergegebenen, nach der dasjenige Atom das negative ist, das die Elektronen **näher** an sich heranzieht.

wiederzugeben ist, ergibt der Verfolg der Verzerrungsintensitäten die Werte

$$+1 \quad -{}^1/_2 \quad +3/10 \quad -9/50 \quad +27/250 \quad -81/1250.$$

ortho meta para meta ortho

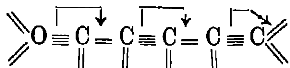
Aus den Verbrennungswärmen stellungsisomerer Benzolderivate glaubt P. E. VERKADE[1]) HØJENDAHLS Ansicht zu bestätigen, daß auch im nichtaktivierten Zustand eine Polarität bei solchen Verbindungen besteht

Letzte Betrachtungen über die Wirkung der Elektronenbewegung auf die Polarität in Atomsystemen, die noch eine Fortführung der HØJENDAHLschen Ansichten darstellen, rühren dann weiter von LUCAS her[2]). Für die Intensität der elektrostatischen Wirkung eines Atoms spielt nach seinen Ausführungen auch die Abschirmung eine Rolle, die ein Elektron eines Atoms auf die anderen Elektronen des gleichen oder der benachbarten Atome, besonders in Kovalenzverbindungen, ausübt. Denkt man sich im Methan, in dem symmetrische elektrische Felder vorausgesetzt werden, ein Wasserstoffatom durch ein Radikal ersetzt, das eine stärkere Anziehung auf die Elektronen des C-Atoms ausübt, welche, im Sinne von KNORR, sowohl das C-Atom als auch das mit diesem homoopolar verbundene Atom des Radikals gemeinsam umkreisen, so wird dies Elektron um so kürzere Zeit in der Nähe des C-Atoms verweilen, je stärker es von dem Radikal angezogen wird Daher wird das C-Atom, das nun weniger unter dem Einfluß des Elektrons steht, relativ positiver. Es wird also die Elektronen, welche es gemeinsam mit den drei Wasserstoffatomen umkreisen, nun stärker zu sich heranziehen, und die Elektronenbahnen um C und H werden weniger gestreckte Ellipsen darstellen als die um C und das Radikal. Berücksichtigt man eine längere Kette, so wird diese induzierende Wirkung abnehmen mit zunehmender Entfernung der Glieder in der Kette, weil, wie schon HØJENDAHL gezeigt hat, der Effekt meistens auf zwei oder drei Atome verteilt wird. Diese Wirkung der Elektronenverschiebung führt also, was sehr bemerkenswert ist, zu anderen Folgerungen, wie die einfache Theorie der abwechselnden Polaritäten LAPWORTHS Bei letzterer war die verschiedene Polarität durch ein „Schlüsselatom" derart beeinflußt, daß Positivität und Negativität sich abwechselnd in gleichem Grade über die ganze Kette hin fortpflanzten. Nach LUCAS aber vermindert sich der Induktionseffekt in der Kette von Glied zu Glied, was ja sicher auch den beobachteten Tatsachen entspricht.

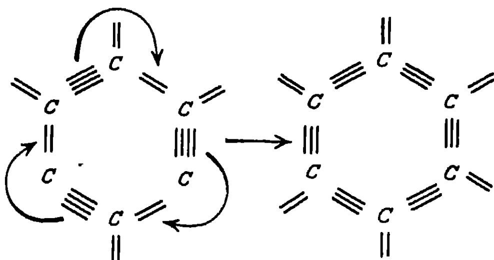
Eine weitere Ausführung dieser Anschauungen kann man in Ausführungen von ROBERT MÜLLER[3]) sehen, welcher, wie HØJENDAHL, an Stelle der ruhenden Elektronenlagen in verzerrten Oktetts deren Bewegung in Quantenbahnen berücksichtigt, als deren Gravitationsschwerpunkte aber wieder Anordnungen resultieren, die mit den zuletzt besprochenen Ähnlichkeit besitzen. Auch die Beziehungen zu PAULINGS Anschauungen (S. 142) sind nahe. Gemäß den Anschauungen von KNORR und anderen ist anzunehmen, daß bei organischen Doppelbindungen vier gemeinsame Elektronen beide Kohlenstoffatome umfahren Aus der hohen Molekularrefraktion, der Absorption und aus der verhältnismäßig kleinen Bildungsenergie der Doppelbindungen geht hervor, daß den vier Bindungselektronen höhere

[1]) Akad. Amsterdam Versl 35, 492 (1926) — [2]) J. Am Soc 48, 1827 (1926). — [3]) Z. Elektroch 33, 152 (1927).

Quantenbahnen zukommen, daß die Doppelbindung also energiereicher ist als zwei einfache Bindungen. Konjugierte Doppelbindungen sind gesättigter als einfache, noch gesättigter sind aromatische Bindungen, wie aus dem thermischen Wert der Trennungsarbeit ersichtlich ist. Für die konjugierte Doppelbindung macht sich nun ROBERT MÜLLER die Vorstellung, daß die Elektronen, von denen jedes in den folgenden Formeln durch einen Strich dargestellt wird, sich gleichmäßig zwischen den Kohlenstoffatomen verteilen, indem jedes „vierte" Elektron bestrebt ist, zur benachbarten einfachen Bindung hinüberzuwandern, so daß eine Kette mit Dreierelektronen entsteht:



Diese müßte aber instabil sein, weil das linke endständige Kohlenstoffatom nur sieben, das rechte dagegen neun Elektronen enthalten würde. Dagegen müßte in einer geschlossenen Kette, wie im Benzol, der Ausgleich wirklich vor sich gehen können, derart, daß drei Kohlenstoffatome von je drei Elektronen zusammengehalten werden



Die Tendenz zu diesem Ausgleich besteht jedoch sicher auch in der offenen Kette, was sich wohl so darstellen laßt, daß die Bahn des vierten Elektrons gezerrt erscheint, wie in folgender Figur angedeutet.

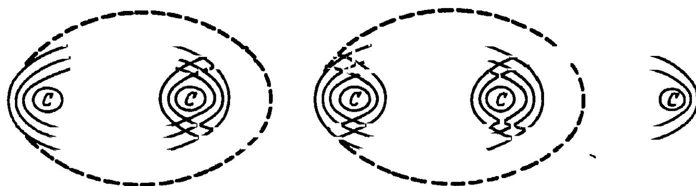
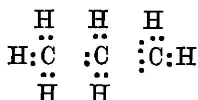


Fig 76 Verzerrte Elektronenbahnen nach R MÜLLER

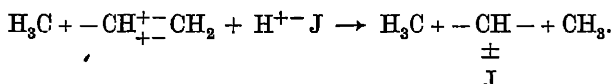
Diese Bahnzerrung erklärt den stärker ungesättigten Charakter der äußeren Kohlenstoffatome, die erhöhte Molrefraktion und die tiefere Farbe der Verbindungen. Eine einelektronige Bindung, welche ERICH MÜLLER (vgl S. 199) annimmt, braucht dabei nicht einzutreten. Für gekreuzte Doppelbindungen und Ringe, wie Naphthalin und Anthrazen, ergeben sich auf Grund der ROBERT MÜLLERschen Anschauungen ebenfalls plausible Formelbilder, auf die hier nicht eingegangen werden kann.

§ 53. Anwendungen der Theorie der induzierten Polarität auf organische Probleme. Mit Hilfe dieser Anschauungen lassen sich zahlreiche Erscheinungen der organischen Chemie erklären, die vorher auf Grund der alten Strukturformeln und der Annahme der Gleichartigkeit aller Kohlenstoffatome nicht oder nur durch eine Umschreibung deutbar waren[1]). Die Literatur hierüber hat einen großen Umfang angenommen, und wir müssen uns an dieser Stelle darauf beschränken, an Hand von Beispielen aus den zitierten Arbeiten einige Gesichtspunkte hervorzuheben. Verwiesen sei auch auf die später abzuhandelnden Ausführungen von T. M. LOWRY (vgl. S. 185), der durch Einführung des Begriffs der „gemischtpolaren" Bindung das Bild noch weiter abrundet und vervollkommnet. Auch sonst werden an späteren Stellen dieses Buches die hier gegebenen Beispiele noch ergänzt.

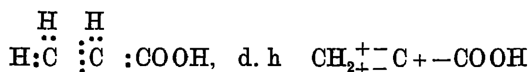
Gerichtete Addition an Doppelbindungen. Die bekannte gerichtete Addition des Halogenwasserstoffs an ungesättigte Ketten, sowie die Umordnung der Alkylhalogenide bei höherer Temperatur, der ja wohl ein Zerfall in Alkylen und Halogenwasserstoff vorausgeht, läßt sich nach LUCAS folgendermaßen deuten: Alkylgruppen sind bekanntlich stärker positiv als Wasserstoff, während Halogen, Carboxyl usw. stärker negativ sind. Propylen wird daher die folgende Elektronenlagerung haben, in der die die doppelte Bindung verursachenden vier Elektronen dem vom CH_3 entferntesten Kohlenstoffatom näher liegen als dem mittleren:



Die Polarformel kann also $\overline{\underline{C}} + -\overline{C}{}^{+-}_{+-}C^{-}_{+}$ geschrieben werden und die Addition von Jodwasserstoff erfolgt nach



Das positivere der Kohlenstoffatome lagert also das negative Jodatom an und das negativere Kohlenstoffatom den positiveren Wasserstoff. Anders jedoch in der Acrylsäure. Da die negative Karboxylgruppe ein Elektronenpaar anzieht, so ist deren Formel:

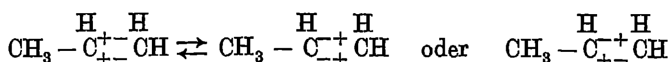


Hier ist das β-Kohlenstoffatom das positivere, und in der Tat lagert sich das Jodatom auch an dieses an.

Zu ganz ähnlichen Anschauungen über die Additionsvorgänge am Propylen war bereits J. STIEGLITZ gelangt, indem er Polarität der Kohlenstoffatome voraussetzte, ohne diese schon durch Elektronenverzerrung zu erklären. Die bei den Reaktionen stets in geringerer Menge auftretenden Additionsprodukte entgegengesetzter Anlagerungsform, die sich nach LUCAS schwierig erklären, führt er dar-

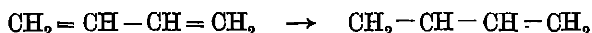
[1]) Über die Bedeutung der Elektronentheorie für die zukünftige Entwicklung der organischen Chemie vgl. C. F. VAN DUIN, Z. physik. Chem. 130, 353 (1927).

auf zurück, daß im Gleichgewicht neben der obigen polaren Form des Propylens auch die entgegengesetzt polare vorliegt:

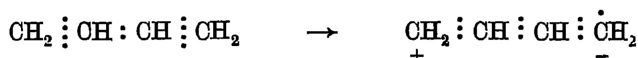


Substitution. Mit LUCAS' Annahme der Valenzwirkung infolge von Elektronenverschiebung stehen noch eine Reihe weiterer Tatsachen in besserem Einklang als mit der einfachen Annahme der abwechselnden Polarität. Immerhin kann auch, wie LUCAS zugibt, mit letzterer eine Anzahl von Reaktionen ausreichend erklärt werden. So läßt sich der Gang von Substitutionsreaktionen nach LUCAS, SIMPSON und CARTER durch Betrachtung der wahrscheinlichen Elektronenverschiebungen deuten. Im Propan z. B. befinden sich die Elektronen, welche Wasserstoffatome mit dem mittleren Kohlenstoffatom verknüpfen, weiter vom Kohlenstoff entfernt wie diejenigen, welche die Verknüpfung in den CH_3-Gruppen bewirken. Die Wasserstoffatome am mittleren C-Atom sind also die negativeren, somit einem Halogenatom ähnlicheren. Laßt man nun Chlor auf Propan einwirken, so können diese negativeren H-Atome leichter durch das Chlor ersetzt werden, und in der Tat tritt dies in β-Stellung ein. Diese Substitutionstheorie ist entgegengesetzt derjenigen, die annimmt, daß gerade das positivere Element sich leichter mit Halogen verbindet. Sie fußt aber auch darauf, daß das Chloratom seinen Elektronenmantel zu ergänzen sucht und sich ein Elektron von demjenigen Fremdatom holt, das mit Hilfe dieses Elektrons am wenigsten fest an ein anderes Atom gebunden ist.

Konjugierte Doppelbindung. Die konjugierte Doppelbindung, deren Verhalten früher z. B. durch die Formeln

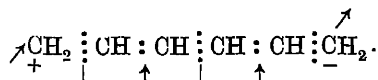


wiedergegeben wurde, ist nach der von KERMACK und ROBINSON modifizierten LEWIS-LANGMUIRschen Theorie in folgender Weise durch veränderte Lagerung der Elektronen im Oktett charakterisiert:



Es hat also eine Verschiebung der Elektronen gegen die normale Lage stattgefunden, wodurch das Molekül zwar polar wird, jedoch nur in 1. 4.-Stellung. Daneben kann natürlich im Gleichgewicht auch die ursprüngliche Form bestehen.

Ähnlich entspricht die Konjugation dreier Doppelbindungen der Elektronenlage:

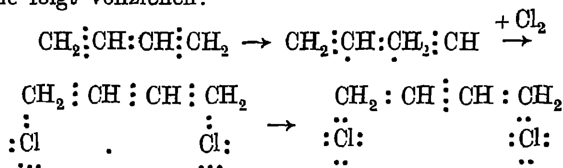


Die alten Valenzbezeichnungen =, $\overline{\cdot}$, —, · bedeuten in diesem Sinne Bindung durch vier, drei, zwei oder ein Elektron. Oft wird auch das Eintreten zyklischer Konstitution möglich sein, z. B. beim Butadiën:



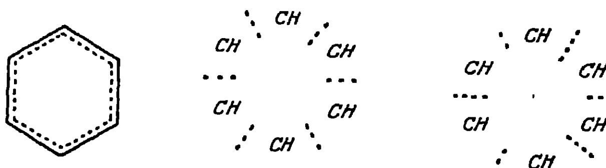
und indem man hier Oszillationen annimmt, kann bald das eine, bald das andere Endatom positiv werden.

Diese Auffassung der Bindung erklärt dann auch die Reaktionen der Körper mit konjugierter Doppelbindung, z. B. wird sich die Anlagerung von Chlor an Butadiën wie folgt vollziehen:

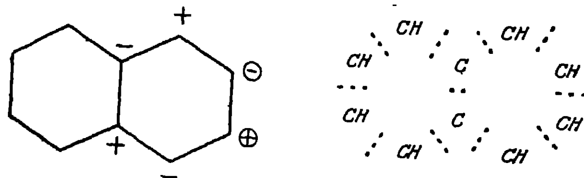


Indem durch Übergang nach der Mitte das Elektronensystem der endständigen C-Atome ungesättigt wird, bildet es mit den einzelnen, an sich ebenfalls ungesättigten Chloratomen ein Oktett. — Ähnliche Beispiele geben KERMACK und ROBINSON auch für konjugierte Doppelbindungen an N--C-Systemen

Zyklische Verbindungen. Die Anschauungen von KERMACK und ROBINSON bewahren sich bestens bei der Deutung der Bindungen in zyklischen Verbindungen, wie Benzol, Naphthalin u. a. Im folgenden ist ein älterer Typus der Auffassung mit dem neuen zusammengestellt Es ist bemerkenswert, daß bei diesen Oszillationen ein Kohlenstoffatom niemals ein Elektron verliert. Dasselbe begibt sich nur an eine andere Stelle des Atoms, wo es dann einen anderen Festigkeitsgrad der Bindung besitzt



Die folgende Formel für Naphthalin gibt ebenfalls das bekannte Verhalten dieses Körpers aufs beste wieder.



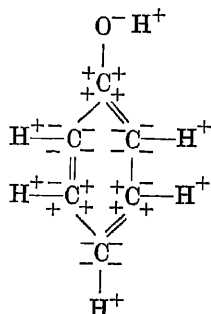
Unter keinen Umständen kann eines der mittleren Kohlenstoffatome ein normales Oktett tragen; deshalb muß das eine positiv, das zweite negativ sein.

Eine Fortführung dieser Arbeit hinsichtlich der aus der Elektronenanordnung resultierenden Substitutionsfähigkeit des Benzolringes vgl R. FRASER und J HUMPHRIES[1]). Vgl auch LAPWORTH und ROBINSON[2]) (gegen LOWRY)

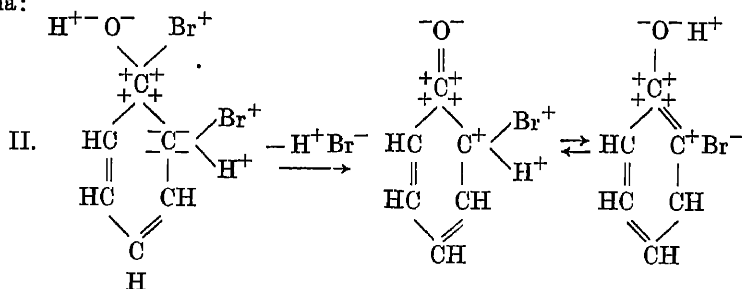
Substitution in Benzolderivaten. Recht gut anwendbar ist die Valenztheorie der induzierten Polarität bei den Substitutionsregelmäßig-

[1]) Chem. N. 126, 241, 257 (1923) — [2]) Trans. Faraday Soc. 19, 503 (1923)

keiten von Benzolderivaten[1]) auch schon ohne Annahme von Verzerrungen. Bekanntlich wird Phenol durch Brom leicht in 1, 3, 5-Stellung substituiert, während Nitrobenzol, Benzoesäure u. a. Substitution in 2-Stellung zeigen. Es rührt dies nach STIEGLITZ daher, daß das Kohlenstoffatom, welches die OH-Gruppe trägt, positiv ist, so daß sich für Phenol die Formulierung



ergibt, wenigstens für die reaktionsfähige Form, wobei andere Gleichgewichtszustände, z. B. solche mit zentrischer Valenzstruktur, nicht ausgeschlossen sind, aber für die Reaktionen des Phenols außer Betracht fallen. Bromierung in Orthostellung erfolgt dann unter Einwirkung von Br^+Br^--Molekülen nach folgendem Schema:



wofür STIEGLITZ in seiner Abhandlung nähere Begründung gibt. Und in analoger Weise greift dann die Bromierung auf die 5-Stellung und die 3-Stellung über. Die Erklärung der Substituierbarkeit anderer Benzolderivate unter Annahme polarer Kohlenstoffvalenz in mit den experimentellen Daten übereinstimmender Weise kann hier in extenso nicht gebracht werden. Ebenso möge nur angedeutet werden, daß die Struktur auch anorganischer Säuren sowie die Erscheinungen der Oxydation und Reduktion durch die polare Valenzauffassung durch STIEGLITZ manche interessante Beleuchtung erfährt.

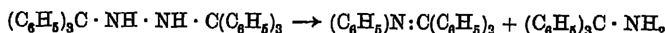
LUCAS erklärt in sehr einleuchtender Weise die Substitutionserscheinungen im Benzol, dem er das PAULINGsche Elektronenmodell (S. 143) zugrunde legt, mit Hilfe seiner S. 175 wiedergegebenen Vorstellung von der Elektronenverschiebung. Wenn ein Radikal R von hoher Anziehungskraft für Elektronen ein Wasserstoffatom ersetzt, so wird die Elektronenverschiebung durch das Molekül hindurch über-

[1]) Vgl. bereits FRY, Z. phys. Ch. 76, 385 (1911), FALK und NELSON, J. Am. Soc. 32, 1644 (1910), 33, 1150 (1911), VORLÄNDER, Ber. 52, 263 (1919).

tragen und die Lage der Elektronen an den anderen Atomen wird mit beeinflußt Im PAULINGschen Modell besteht direkte Beziehung zwischen den o- und den p-ständigen Atomen, nicht aber zwischen den m-ständigen, die keine gemeinsamen Elektronen besitzen Elektronenverschiebung an einem Atom schließt daher ohne weiteres Verschiebung der Elektronen in o- und p-Stellung ein, dagegen nur indirekte derjenigen in m-Stellung, die daher am wenigsten beeinflußt wird. Da die Elektronen, welche p-ständigen Atomen gemeinsam sind, die größte Bahnverzerrung haben, so werden sie auch durch die Induktion am meisten beeinflußt werden. Daher ist die p-Stellung gegen Substitutionswirkung empfindlicher als die o-Stellung. Ist das Radikal R negativ, so werden diesem gegenuber die p-standigen H-Atome am stärksten positiviert erscheinen, die o-ständigen schwächer positiviert. Die m-ständigen werden aber sowohl den p- wie den o-ständigen gegenüber negativiert erscheinen. Es ergeben sich also relative Gegensätze, die den bereits von FRY (S. 164) vermuteten ähnlich sind, jedoch gerade in umgekehrter Richtung liegen. Sehr interessant sind die aus diesen Folgerungen von LUCAS sich ergebenden Schlüsse auf die Elektronenanziehung durch Radikale und die Substitutionsreaktionen in den verschiedenen Stellungen, auf die hier jedoch nicht eingegangen werden kann

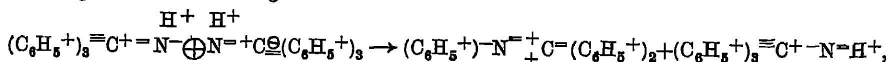
Wesentlich für LUCAS' Anschauungen ist also, daß er an graduelle Verschiedenheiten im elektrischen Charakter der Atome glaubt, ohne daß dieselben an sich positiv oder negativ sein müssen. Sie sind nur stärker oder schwächer positiv bzw negativ im Vergleich mit ihren Verbindungsgenossen, der elektrische Charakter derselben ist relativ.

Umlagerung. Schließlich noch ein Beispiel, durch welches J. STIEGLITZ auseinandersetzt, daß die LEWISsche Theorie der ausgeglichenen Oktetts nicht genügt, um gewisse Umlagerungsreaktionen zu deuten, sondern daß die Annahme polarer Verschiedenheiten auch bei Kohlenstoffverbindungen notwendig ist Ausgehend von der Reaktion·



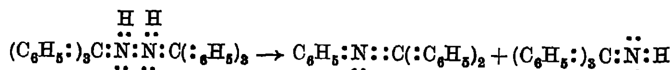
$$(C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot NH \cdot C(C_6H_5)_3 \longrightarrow (C_6H_5)N{:}C(C_6H_5)_2 + (C_6H_5)_3C \cdot NH_2$$

diskutiert er beide Auffassungen und ihre reaktiven Folgerungen. Die polare Auffassung läßt sich folgendermaßen wiedergeben



$$(C_6H_5^+)_3 \equiv C^+ = \overset{H^+}{N^-} \oplus \overset{H^+}{N^=} {}^+C \ominus \equiv (C_6H_5^+)_3 \longrightarrow (C_6H_5^+){-}N^{=}\,{}^{+}_{+}C^{=}(C_6H_5^+)_2 + (C_6H_5^+)_3 \equiv C^+ {-}N^{=}H^+,$$

während nach der LEWISschen Valenzauffassung zu schreiben ist:

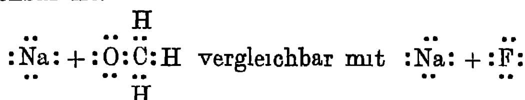


$$(C_6H_5{:})_3C{:}\overset{H}{\ddot{N}}{:}\overset{H}{\ddot{N}}{:}C({:}C_6H_5)_3 \longrightarrow C_6H_5{:}\ddot{N}{::}C({:}C_6H_5)_2 + (C_6H_5{:})_3C{:}\ddot{N}{:}H$$

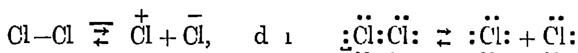
Nach der letzteren ist ohne weitere Annahmen nicht verständlich, warum das Molekül eine Spaltung, die mit Oxydation und Reduktion der Spaltteile verbunden ist, erleiden soll. In dem Hydrazinrest sind nämlich die Oktetts ebensogut erfüllt wie in dem entstehenden Ammoniakderivat, und auch die Methylkohlenstoffatome haben in den Spaltprodukten beide ihr Oktett, die Oxydation-Reduktion wird nicht ersichtlich. Dagegen schließt die polare Auffassung die Existenz von „fehlerhaften" Atomen ein, die gleichzeitig positive und negative Ladung tragen (es sind die mit ⊕ und ⊖ bezeichneten N- und C-Atome). Diese werden ihren „Fehler" dadurch zu korrigieren suchen, daß das =N⊕-Atom Elektronen von dem ihm benachbarten $\overset{+}{=}$C⊖-Atom aufnimmt, dieses also solche abgibt. Hierin liegt aber das Wesen der Reduktion-Oxydation, die nun hier ohne weitere Annahmen als selbstverständlich folgt. Ferner

ist auch eine offensichtliche Ursache für die Umlagerung vorhanden, die bei der LEWISschen Anordnung nicht in Erscheinung tritt. Solche Umlagerungen müssen sich immer dann vollziehen, wenn ein elektrisch instabiles Atom, wie Cl^+, Br^+, $O^\pm$, vorliegt. Sieht man die Kohlenstoffbindung in organischen Substanzen als unpolar an, so läßt sich eine so einfache Erklärung nicht finden, doch ist immerhin anzunehmen, daß die Polarität hier von anderer Größe oder sogar Art ist, als etwa beim Natriumchlorid. –

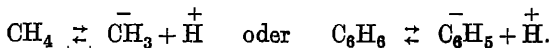
Organische Reaktionen im allgemeinen. Zeigen die organischen Körper elektrische Gegensätze, so stehen die Reaktionen, die sie eingehen, den Ionenreaktionen sehr nahe, und wenn die Verschiebung eines Elektrons vollkommen ist, so werden sie mit den Ionenreaktionen identisch. Im Unterschied zu den oben wiedergegebenen Anschauungen, nach denen bereits die Verzerrung zur Einleitung der Reaktion genügt, glaubt nun THOMAS MARTIN LOWRY[1]), die organischen Reaktionen stets auf ein völlig ionisiertes Molekül zurückführen zu dürfen. Allerdings sind nach LOWRY nur in manchen organischen Verbindungen die Ionen bereits vorgebildet, in anderen entstehen sie erst unter dem Einfluß der Reagenzien. Vorgebildete Ionen finden sich z. B., wie die Auszählung der Elektronen (vgl. S. 151) ergibt, im Natriummethylat, $\overset{+}{Na}\overset{-}{O}CH_3$, das dem Natriumfluorid, $\overset{+}{Na}\overset{-}{F}$, durchaus vergleichbar ist.



Auch das Zinkmethyl $\overset{-}{CH_3}\overset{++}{Zn}\overset{-}{CH_3}$ oder das GRIGNARDsche Reagens $\overset{-}{J}\overset{++}{Mg}\overset{-}{CH_3}$ besitzen zweifellos von vornherein Ionenstruktur. Nicht vorgebildete Ionen können aus organischen Verbindungen unter dem Einfluß eines zweiten Reagens ebenso entstehen, wie sie sich etwa aus dem Chlormolekül bilden können.



d. h. durch Spaltung der nichtpolaren Bindung, derart, daß ein Elektronenpaar dem einen Molekülteil zufällt, wodurch dieser negativ wird, während der andere positiven Charakter erhält, z. B.

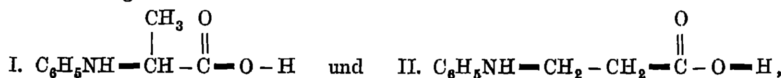


So wird die Chlorierung von Kohlenwasserstoffen eine Ionenreaktion, wie dies schon ABEGG und BODLÄNDER vermutet hatte.

Widerspruch gegen die elektronische Auffassung der Erscheinung der alternierenden Affinität. Es ist naturgemäß, daß eine so neuartige Theorie wie die des Elektroneneinflusses bei der Bindung in homöopolaren Verbindungen auch jetzt noch nicht bei jedermann Anerkennung findet. B. FLÜRSCHEIM[2]) erörtert, im besonderen Gegensatz zu LOWRY[3]), die Frage, ob die Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit organischer Verbindungen durch Substituenten nicht auch ohne Zuhilfenahme elektronischer Betrachtung einwandfrei erklärt werden könne. Dieser Forscher hat bereits früh[4]) darauf aufmerksam gemacht, daß ein Substituent über eine ganze

[1]) Bl. Soc. chim. (4) 35, 815, 905 (1924). – [2]) Trans. Faraday Soc. 19, 531 (1923). Phil. Mag. (6) 47, 569 (1924). – [3]) Phil. Mag. (6) 46, 1013 (1923). – [4]) J. pr. Ch. (2) 65. 16 (1902).

Kohlenstoffkette hin eine abwechselnde Beeinflussung der Kohlenstoffatome bewirken muß, und er hat auch später immer wieder darauf hingewiesen[1]). Wenn ein Atom, wie dreiwertiger Stickstoff, ein Wasserstoffatom z. B. im Benzol ersetzt, wobei es mehr „Affinität“ verbraucht als dies, so stellt sich ein anderes Gleichgewicht im Benzolring ein, weil das bindende Kohlenstoffatom nun weniger Energie zur Bindung seines Nachbarkohlenstoffatoms besitzt. Letzteres hat nun wieder mehr Energie zur Bindung des dritten Kohlenstoffatoms zur Verfügung und beansprucht das dritte Atom stärker, das dann gegenüber dem vierten energieärmer wird. Umgekehrt werden die Verhältnisse bei Substitution mit fünfwertigem Stickstoff, der weniger Energie beansprucht als Wasserstoff. Es erklärt sich so die dirigierende Wirkung der Substituenten für weitere Reaktionen. Soweit stehen FLÜRSCHEIMS Ansichten mit denen der Elektroniker in Einklang. Differenz herrscht aber über die Ursache dieser Erscheinung. Daß man „Affinitätsbeanspruchung“ als identisch setzen kann mit „Elektronenbeanspruchung“, wird von FLÜRSCHEIM bezweifelt. Er sieht darin mehr eine Beschränkung der Interpretationsmöglichkeit als eine tiefere Fundierung. Ungeklärt bleibt jedoch bei ihm die Frage, welche Ursache der verschiedenen Intensität der Affinität zugrunde liegt, indem er der Affinität nur die etwas vagen Ansichten WERNERS, als einer Kraft, über deren Ursache wir nicht aufgeklärt sind, beilegt. Insofern blieben seine Darlegungen unbefriedigend. Sieht man in der Ursache der Affinität die elektrostatische Wirkung der Elektronen und Atomkerne, so würde FLÜRSCHEIMS Anschauung doch wieder mit der der Elektroniker zusammenfallen. Gegen diese Ansichten führt er aber ins Feld, daß überhaupt noch kein elektronisches Modell, selbst das des Wasserstoffmoleküls nicht, ohne Konflikt mit älteren physikalischen Postulaten aufgestellt werden kann, daß die polaren Kräfte nur an den Enden der Kohlenstoffkette in Erscheinung treten könnten (ein sicherlich nicht zulässiger Einwand), und daß ein Atom, von dem ein Elektron entfernt wurde, nach den elektrostatischen Gesetzen die anderen Elektronen doch um so fester halten sollte, angeblich im Widerspruch mit den Ansichten LOWRYS. Nach einer von FLÜRSCHEIM aufgestellten Tabelle besteht eine regelmäßige Beziehung einzig zwischen der elektropolaren Natur eines Atoms und seiner dirigierenden Wirkung durchaus nicht. Die „Negativität“ einer Gruppe bedingt nicht, ob ein Substituent in o- und p-, oder in m-Stellung in den Benzolring eintritt. Für die chemische Bindung macht er vielmehr drei Faktoren verantwortlich: 1. den Betrag der Affinität (quantitativer Faktor), 2. die Art der Affinität (polarer Faktor), 3. die Größe der sterischen Hinderung (sterischer Faktor). Diesen letzteren gedenkt LOWRY jedoch sicherlich nicht auszuschließen, wenn auch seine Darlegungen nicht besondere Gelegenheit bieten, ihn zu erörtern. In manchen Fällen können mehrere dieser Faktoren soweit zurücktreten, daß nur ein einziger seine Wirkung auszuüben scheint. So ist bei Monosubstitution von Benzolderivaten der polare Faktor für m- und p-Stellung nur wenig verschieden, der sterische Faktor ganz identisch, so daß hier nur der quantitative wirksam wird. Ähnlich ist es für die Verbindungen



wo die dicken Linien ein Anwachsen der Affinität durch Substitution des Wasserstoffs durch die $NH-C_6H_5$-Gruppe andeuten, und wo unter der Wirkung des quantitativen Faktors die zweite Verbindung die schlechter dissoziierende Säure ist.

Über experimentelle Versuche, zwischen der FLÜRSCHEIMschen und der „polaren“ Richtungstheorie zu unterscheiden, vgl. ERIC LEIGHTON HOLMES und CHRISTOPHER KELK INGOLD[2]); weitere Untersuchungen über die Natur der alternierenden Wirkung in Kohlenstoffketten z. B.

[1]) J. pr. Ch. (2) 71, 497 (1905), 76, 165, 185 (1907), J. chem. Soc. 45, 718 (1909), 47, 84 (1910), Ber. 49, 2015 (1906). — [2]) J. chem. Soc. 127, 1800 (1925).

INGOLD und dessen Schüler[1]; S. C. J. OLIVIER und G. BERGER[2]; H. R. ING und ROB. ROBINSON[3]; P. E. VERKADE[4])

§ 54. Die gemischte oder halbpolare Doppelbindung. Die Ansicht, daß besonders in den doppelten Bindungen polare Valenzen bereits vorliegen (vgl. S. 183) und nicht erst entwickelt zu werden brauchen, verficht TH. M. LOWRY in überaus interessanter Weise. Er stellt sich hierdurch zwar in einen Gegensatz zu der Theorie der induzierten Valenz, setzt aber an ihre Stelle eine andere, nämlich die von der „gemischten Bindung"[5]), die, wenn sie auch nur ein Spezial- oder Extremfall der induzierten Valenz ist, doch für manche Fälle außerordentlich bestechend erscheint[6])

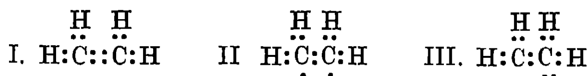
Während LEWIS die doppelte Bindung als durch zwei Kovalenzen, d. h. vier Elektronen veranlaßt sieht, hält LOWRY[7]) es für möglich, daß darin nur eine Kovalenz besteht, während das andere Elektronenpaar sich ausschließlich dem einen Atom zugewandt hat



Die Verbindung ist daher gleichzeitig kovalent und elektrovalent. Es ist das Atom, das die Elektronen übernommen hat, negativ geworden, das andere positiv. Daher kann man Verbindungen wie Äthylen oder Acetaldehyd wie folgt schreiben·



Auch LEWIS hat übrigens später angenommen[8]), daß sich der Zustand der Verbindungen mit doppelter Bindung nicht nur durch die eine Elektronenformel ausdrücken läßt, in der die vier beteiligten Elektronen einander gleichwertig sind. Würden im Äthylen z. B. beide Atome durch zwei Elektronenpaare gleichmäßig verbunden sein, so könnte dies durch Formel I. wiedergegeben werden, für die ja die stereochemischen Verhältnisse sprechen. Aber die Elektronen können sich sicherlich von der geraden Linie entfernen, die die Atomkerne verbindet. Wie weit dies geschehen kann, ist die Frage. Es käme Formel II. in Betracht, wenn ein Elektronenpaar aufgebrochen und die beiden Elektronen auf die beiden Atome verteilt werden, oder Formel III, wenn ein Elektronenpaar sich ausschließlich einem Atom zuwendet, wie dies LOWRY für möglich hält. LEWIS meint, daß im



---

[1]) J chem Soc. **127**, 870 (1925), **129**, 1305, 1310, 1328 (1926) — [2]) Rec Trav. chim. **45**, 452, 710 (1926). — [3]) J. chem. Soc **129**, 1655 (1926)

[4]) Akad Amsterdam Versl. **35**, 492 (1926) (Verbrennungswärme stellungsisomerer Benzolderivate und Theorie der induzierten alternierenden Polarität)

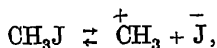
[5]) SUGDEN, REED und WILKINS, J chem Soc. **127**, 1525 (1925) nennen diese Art der Bindung „semipolar" E B R. PRIDEAUX, Chem. Ind. **44**, 25 (1925), führt für die Kovalenzbindungen das Zeichen ·?„ für die gemischte Doppelbindung das Zeichen :) ein

[6]) Phil Mag (6) **45**, 1105 (1923), **46**, 964, 1013 (1923), **47**, 1021 (1924); Trans Faraday Soc **19**, 485, 488, 497 (1924), **20**, 13 (1924), J chem Soc **123**, 822, 2111, 3006 (1923), **125**, 1921 (1924), Chem Ind **42**, 43, 316, 412, 623, 711, 746, 1048 (1923), schließlich zwei sehr lesenswerte Vorträge· Bl Soc chim (4) **35**, 815, 905 (1924) — [7]) J. chem Soc **123**, 822 (1923) — [8]) Trans. Faraday Soc **19**, 452 (1923)

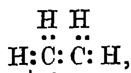
Äthylen die Mehrzahl der Molekule Formel I besitzen, daß aber auch solche der anderen Formeln gebildet werden konnen. – Bei der dreifachen Bindung sollen nur Moleküle entstehen können, die den obigen Formeln I und III entsprechen, nicht aber solche, die II. analog sind



Die Theorie von der gemischten Doppelbindung hat manche Gegner gefunden. Durch die Voraussetzung, daß die polare Formel der Verbindungen mit Doppelbindung nur den Zustand eines vielleicht kleinen Teils der Gesamtmolekule darstellen soll, der sich in einem Gleichgewicht mit der rein unpolaren Hauptform befindet, wie dies wohl auch in Molekülen wie Jodmethyl der Fall ist:



erledigt sich wohl ein Einwand, den SIDGWICK[1]) gegen LOWRYS Auffassung erhebt. Er laßt sie wohl für Verbindungen wie H_3PO_4 oder H_2SO_4 gelten, aber nicht für Doppelbindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen. Die Formel



welche nur ein kleiner Bruchteil der vorhandenen Molekule besitzt, zeigt naturlich weder die doch wohl unbestreitbare Symmetrie der Hauptmenge der Molekule, noch vollständige Oktetts. Sie zeigt auch nicht die Ursache des Unterschiedes in der freien Drehbarkeit um die C–C-Achse bei einfacher und doppelter Bindung. Schließlich zeigen, wie SIDGWICK meint, die Verbindungen mit doppelter Bindung nicht das polare Verhalten, das man nach LOWRYS Formel von ihnen verlangen sollte; aber das ist wohl Ansichtssache. Soweit polare Eigenschaften bestehen, was gemäß den Theorien von LAPWORTH, ROBINSON u a. gewiß der Fall ist, konnen diese auch, wie SIDGWICK richtig betont, sehr wohl auf einen Abschirmungseffekt zuruckgeführt werden, bei dem eine weitgehende Dislokation der Ionen nicht einzutreten braucht

Wie verschiedene Theorien der „induzierten Polaritat" fuhrt also auch diejenige LOWRYS von der gemischten Doppelbindung zu der Folgerung, daß in Ketten, wie den hier behandelten, eine abwechselnde Polarität vorliegt. Es fragt sich, welche Theorie den Vorzug verdient. Die LOWRYsche erscheint überaus einfach, immerhin machen auch LAPWORTH und ROBINSON[2]) auf Widerspruche aufmerksam, die sie in sich schließt. Die Folgen der Annahme, daß eine Doppelbindung eine polare und eine Elektrovalenz enthalt, fuhren schließlich auch zu nichts anderem als die Tatsache, daß solche Doppelbindungen eben polaren Charakter haben, wie er auch aus den Induktionstheorien folgt. Vor allem aber ist schwer einzusehen, warum die kovalenten und die elektrovalenten Elektronen nicht in ein Gleichgewicht zueinander treten sollen, daß dann doch wieder nur zu zwei verzerrten Oktetts fuhren wurde.

Auch J. AUCKEN[3]) wendet sich gegen die Theorie der Doppelbindung LOWRYS, indem er ausführt, daß ein Atom, das sowohl durch Elektrovalenz wie durch Ko-

---

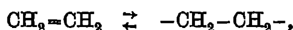
[1]) J. chem. Soc. 123, 727 (1923) – [2]) Trans Faraday Soc 19, 504 (1923) – [3]) Chem Ind 44, 72 (1925)

valenz mit einem anderen verknüpft ist, fester gebunden sein sollte als ein nur durch Kovalenz verbundenes. Es sollte also die Bindung im Äthan leichter sprengbar sein als die im Äthylen, während doch in Wahrheit doppelte Bindungen leichter zerfallen als einfache.

Schließlich spricht der Wert des „Parachors" (S. 191 und 196) sehr gegen das Vorhandensein gemischter Doppelbindungen in Kohlenstoffverbindungen, jedoch für dasselbe in Verbindungen anderer Elemente.

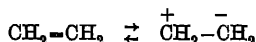
Es kommt noch hinzu, daß die Theorie der induzierten Polarität in der Form, wie sie schließlich von LUCAS vertreten wird (S. 175), in der Erklärungsmöglichkeit organischer Reaktionen wohl kaum hinter derjenigen LOWRYS zurücksteht. Dennoch führt letztere in ihrem Verfolg zu so interessanten Schlüssen, daß sie hier näher zu besprechen ist, wenn man in ihr auch nur die Darstellung eines Extremfalles sehen mag. Erteilt man die gemischtpolare Formulierung nur den „aktiven" Formen, so ist LOWRYS Theorie überhaupt kaum widerlegbar.

§ 55. Anwendungen von LOWRYS Theorie. *Doppelbindung.* In Verbindungen wie Äthylen sind also Doppelbindungen anzunehmen, die aus einer Elektrovalenz und einer Kovalenz bestehen. Es soll nicht behauptet werden, daß derartige Doppelbindungen bereits im Äthylen vorgebildet sind, aber sie können sich dann herausbilden. Die Elektrovalenz bedingt dann die schnelle Reaktionsfähigkeit dieses Kohlenwasserstoffs. Diese Aufspaltung unterscheidet sich wesentlich von der früher angenommenen „symmetrischen" Aufspaltung:



$$CH_2{=}CH_2 \rightleftarrows -CH_2-CH_2-,$$

welche die Bildung zweier Elektronenseptetts erfordern würde. Sie ist vielmehr zu formulieren als



$$CH_2{=}CH_2 \rightleftarrows \overset{+}{C}H_2-\overset{-}{C}H_2$$

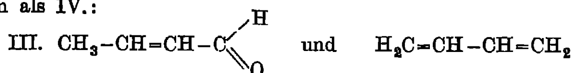
und erfordert, daß das eine Kohlenstoffatom ein Oktett erwirbt, während das andere zum Sextett abgebaut wird. Sehr wahrscheinlich wird diese Auffassung durch die Tatsache, daß die Gegenwart polarer Substanzen die Reaktion zwischen Äthylen und Brom viel stärker aktiviert und die Induktionsperiode der Reaktion viel mehr herabsetzt, als die Gegenwart unpolarer Körper[1]).

Partialvalenz und konjugierte Doppelbindung. Die Aufteilung der „doppelten" Bindung in eine Kovalenz und eine Elektrovalenz gibt für die „Partialvalenz" eine andere Erklärung als die THIELEsche (I.), die nur das Vorhandensein ungesättigter Valenzstellen, und zwar gleichartig an benachbarten Atomen, annahm. Es wird hier das eine Atom zum Oktett, das andere zum Sextett, und zwar bildet in Verbindungen, die neben Kohlenstoff noch Sauerstoff

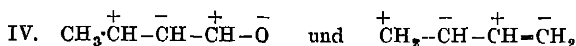


$$\text{I. } C=C,\quad C=O,\quad C=N \qquad \text{II. } \overset{+}{C}-\overset{-}{C}\quad \overset{+}{C}-\overset{-}{O}\quad \overset{+}{C}-\overset{-}{N}$$

oder Stickstoff enthalten, der Kohlenstoff wohl den Sextettbestandteil (II.). Der Bindestrich in der Formel bedeutet eine Kovalenz. Diese Formulierung erspart nun, ebenso wie die von KERMACK und ROBINSON (S. 172), die Annahme der „Wanderung" der doppelten Bindung bei der Addition an „konjugierte" Doppelbindungen, denn letztere stellen sich nicht mehr als III. dar, sondern als IV.:



$$\text{III. } CH_3-CH=CH-C\begin{matrix}\nearrow H\\ \searrow O\end{matrix} \quad \text{und} \quad H_2C=CH-CH=CH_2$$

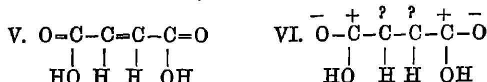


$$\text{IV. } CH_3\cdot\overset{+}{C}H-\overset{-}{C}H-\overset{+}{C}H-\overset{-}{O} \quad \text{und} \quad \overset{+}{C}H_2-\overset{-}{C}H-\overset{+}{C}H-\overset{-}{C}H_2$$

[1]) LOWRY, J chem Soc 123, 3006 (1923)

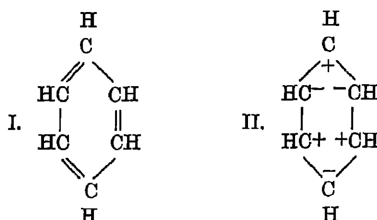
Bei der Addition von Brom, $^{-}Br-Br^{+}$, greift dieses an den Enden der Kette an, die ja die entgegengesetzten Pole darstellen, es besteht aber immerhin auch die Möglichkeit, daß sich das Brom auch an die mittleren C-Atome anlagert, die ja ebenfalls entgegengesetzt polar sind.

Auch das Verhalten der Fumar- und Maleinsäure, die, nach THIELE mit konjugierten Doppelbindungen geschrieben, sich als V., nach LOWRY aber als VI darstellt, steht mit der

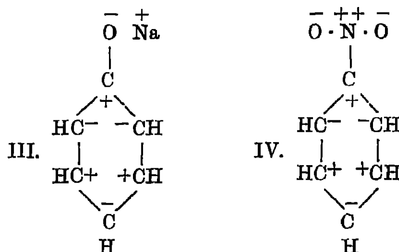


letzteren Formel besser im Einklang. In dieser bleibt nämlich die elektrische Natur der mittelständigen Kohlenstoffatome fraglich, und durch diese Gleichpoligkeit entsteht eine verminderte Stabilität, die, wie LOWRY zeigt, im chemischen Verhalten deutlich zu bemerken ist

Benzol. Für das Benzol würde sich nach LOWRY die „Ruheformel" I. und die „aktivierte Formel" II. ergeben In der aktivierten Formel bleiben die Wasserstoffatome neutral, weil die



Ladungen innerhalb des Kohlenstoffringes ausgeglichen sind. Daß Substanzen, die in 1 2-Stellung substituieren, dies auch in 1. 4-Stellung tun können, aber nicht auch in 1. 3-Stellung, ist ohne weiteres ersichtlich Da in der „aktivierten" Formel 1. 2-Substitution mit 1. 6-Substi-



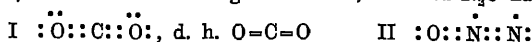
tution identisch wird, so entfällt die Forderung nach der Entstehung zweier Isomerer, welche im Sinne der KEKULÉschen Formel zu erheben wäre, zumal die substituierten Benzole (z B III. und IV) infolge der Einführung eines „Schlüsselatoms" (LAPWORTH, S 171) die aktivierte Form beibehalten.

Gegen die aus obiger Formel ersichtliche Auffassung der Wirkung des Natriums im Natriumphenolat wenden übrigens LAPWORTH und ROBINSON[1]) ein, daß die Substitution des Anisols in gleicher Weise erfolgt wie die des Phenolates, obwohl doch dem Methylrest keine positive Eigenschaft zukommt. Auch konnte nach LOWRY nicht erklärt werden, warum die Reste CH_3, Cl und $N(CH_3)_2$ gleichartig richtende Eigenschaften besitzen. Solcher Beispiele, die gegen LOWRYs Theorie sprechen, gibt es noch mehrere.

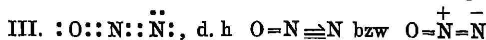
Sauerstoff- und stickstoffhaltige Verbindungen. Außer bei Verbindungen mit Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen läßt sich der Begriff der halbpolaren Doppelbindung mit Vorteil auch für andere Körperklassen verwenden Hier läßt er sich auch auf physikalischem Wege bestätigen (vgl S 196). Mit seiner Hilfe zeigt sich eine Erklärung des Unter-

[1]) Trans Faraday Soc 19, 504 (1923).

schiedes im Verhalten des CO_2 und des N_2O, deren Bruttoformelbilder sich ja ganz entsprechen. CO_2 ist aber eine rein unpolare Verbindung (I), deren Sauerstoffatome durch je zwei Elektronenpaare (Kovalenzen) an den Kohlenstoff gekettet sind, während N_2O halbpolar ist, d h es

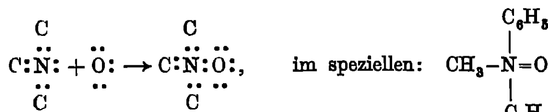


besitzt nicht Formel II., sondern Formel III Es besteht zwar Bindung zwischen den Atomen

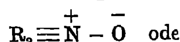


durch Kovalenz, außerdem ist aber noch ein Elektron vom mittleren Stickstoffatom zum äußeren übergewandert, also Elektrovalenz entstanden Hierdurch wurde das mittlere Stickstoffatom positiv, das äußere negativ. Die Wanderung des Elektrons wurde in obiger Formel durch den Halbpfeil angedeutet

Die Methode der Elektronenauszahlung (vgl. S. 151) ergibt, daß auch in den Aminoxyden gemischte Doppelbindung des Sauerstoffatoms vorliegen muß Nach der alten Auffassung LANGMUIRS (vgl. S. 133) genügt es, fur die Bildung von Methylathylanilinoxyd aus Methyläthylanilin die Anlagerung des Sauerstoffsextetts an den Trikarbylaminrest wie folgt anzunehmen:

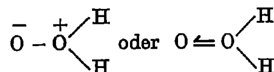


Nach LOWRY jedoch erfolgt gleichzeitig
zum Sauerstoff, so daß die Verbindung d....



wiederzugeben ist. In dieser ähnelt das Oxyd dem $\overset{+}{N}H_4\overset{-}{Cl}$, nur sind die Ionen nicht frei, sondern sie sind noch durch eine Kovalenz miteinander verknüpft

In gleicher Weise ändert sich die Elektronenlage des Sauerstoffs, wenn man an ein Wassermolekul ein O-Atom anlagert, indem man es in Wasserstoffperoxyd überführt, indem nach LOWRY gleichfalls neben der „Kovalenz" (Gemeinsamkeit eines Elektronenpaares) auch Elektrovalenz auftritt.



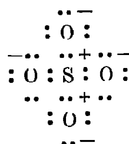
und ebenso ist Polarisation eingetreten, wenn man folgende Formel fur das Ozon annimmt.



Auf Grund dieser Anschauung finden die Stabilitatserscheinungen bei den sauerstoffhaltigen Sauren eine Erklarung. Die folgende Tabelle zeigt, wie z B bei den Säuren des Chlors bei Annahme dieser „gemischten" Natur der doppelten Bindung das Chloratom um so positiver wird, je mehr Sauerstoffatome es anlagert Da diese ihrerseits negativ werden, so bedingt hochste Sauerstoffzahl hochsten elektrischen Gegensatz.

Ähnlich ist es im Falle des Schwefels[1]) Hier ist das Ion SO'' deshalb nicht existenzfahig, weil sowohl S wie O negative Ladung tragen wurde Stabil werden die Ionen erst, wenn der

[1]) W A NOYES und S SUGDEN, Z phys Ch. **130**, 328 (1927) sehen ebenfalls die Schwefelsaure als halbpolar an und geben dem SO_4-Ion die Formel



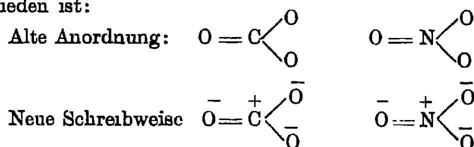
Formel der Ions	Alte Elektronenformel	Formel, welche die „gemischte" Doppelbindung zeigt
Cl′	:Cl:	$\bar{\mathrm{Cl}}$
ClO′	:Cl:O:	$\mathrm{Cl}-\bar{\mathrm{O}}$
ClO_2'	:O:Cl:O:	$\overset{-}{\mathrm{O}}-\overset{+}{\mathrm{Cl}}-\overset{-}{\mathrm{O}}$ oder $\mathrm{O}\Leftarrow\mathrm{Cl}\Rightarrow\mathrm{O}$
ClO_3'	:O: / :O:Cl:O:	$\bar{\mathrm{O}}$ / $\overset{-}{\mathrm{O}}-\overset{+\vert+}{\mathrm{Cl}}-\overset{-}{\mathrm{O}}$ oder O / $\Uparrow$ / $\mathrm{O}\Leftarrow\mathrm{Cl}\Rightarrow\mathrm{O}$
ClO_4'	:O: / :O:Cl:O: / :O:	$\bar{\mathrm{O}}$ / $\overset{-}{\mathrm{O}}-\overset{+\vert+}{\mathrm{Cl}}-\overset{-}{\mathrm{O}}$ / $\vert+$ / $\bar{\mathrm{O}}$ oder O / $\Uparrow$ / $\mathrm{O}\Leftarrow\mathrm{Cl}\Rightarrow\mathrm{O}$ / $\Downarrow$ / O

Schwefel positiv wird, was von SO_3'' an der Fall ist. Beim Phosphor wurde erst bei Gegenwart von vier Sauerstoffatomen eine positive Ladung im Sinne von I. auftreten, daher sind Ionen, die nur Phosphor und weniger als vier Atome Sauerstoff enthalten, wenig beständig; sie werden es aber, wenn man, wie in der phosphorigen Saure, noch einen Wasserstoffkern einreiht Beim

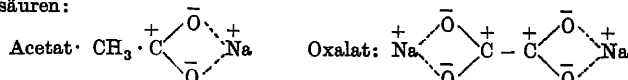


Silicium hat selbst ein Ion mit vier Sauerstoffatomen noch kein positives Siliciumatom (II.), so daß Sauren von tieferer Oxydationsstufe als der vierwertigen nicht auftreten konnen Stabilitat der sauerstoffhaltigen Säuren tritt erst ein, wenn das Zentralatom mindestens eine positive Ladung tragt. Die Elektronenanordnung selbst unterscheidet sich nach LOWRY nicht von der durch LANGMUIR angegebenen, letzterer berücksichtigt aber nicht die bei der Zusammenfugung auftretende innere Ionisation

Diese neuen Formeln haben den Vorteil, den Unterschied zwischen doppelter und einfacher kovalenter Bindung in gewisser Hinsicht verschwinden zu lassen. Die doppelte Bindung stellt sich ja als eine solche dar, bei der durch die Einordnung der Elektronen zwar Elektrovalenz aufgetreten ist, die räumliche Ordnung aber von der bei Kovalenz vorhandenen nicht verschieden ist:

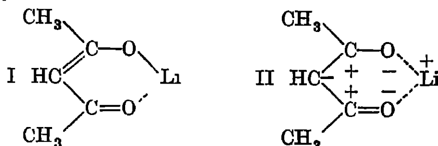


Der Unterschied zwischen einfacher und doppelter Bindung ist hier bei den Sauerstoffatomen vollig verschwunden Das macht sich in besonders interessanter Weise geltend bei den Salzen von Karbonsäuren:



Während hier nach der alten Formulierung R $\mathrm{C}\langle^{\mathrm{O}}_{\mathrm{OH}}$ zwei verschiedenartig gebundene Sauerstoffatome vorhanden sind, werden diese bei „multipolarer" Betrachtung gleichartig. Ähnliches

ergibt sich bei inneren Komplexverbindungen, wie Acetylacetonaten, nach deren alter Formulierung (I.) ein Unterschied zwischen Keto- und Alkoholsauerstoffen, einfachen und doppelten Bindungen sowie Haupt- und Nebenvalenzen vorliegt, der nach LOWRYS Anschauung (II) nicht mehr besteht:



§ 56. Physikalischer Nachweis der „gemischten Doppelbindung“. Rein rechnerisch ergibt sich, wie WILLIAM A. NOYES[1]) betont, das Vorhandensein einer halbpolaren Bindung aus dem Nichtzutreffen des Satzes, daß (vgl. S. 131) die Summe der an einem Atom vorhandenen Kovalenzen plus der Einzelelektronen gleich der Zahl seiner Valenzelektronen ist. Daneben wäre es wertvoll, eine physikalische Methode kennenzulernen, mit deren Hilfe es möglich wäre, die unpolare von der halbpolaren Bindung zu unterscheiden. Bekanntlich bedingt die Bindungsart erhebliche Unterschiede im Molekularvolumen der Verbindungen, doch sind hier die Unsicherheiten so groß, daß man nicht einwandfrei aus der Größe des Molekularvolumens auf die Bindungsart schließen kann. Besser scheint dies zu gehen, wenn man statt des Molekularvolumens das „Parachor“ verwendet (SAMUEL SUGDEN, JOHN BRENT REED und HENRY WILKINS)[2]), welches außer dem Molekularvolumen noch die Oberflächenspannung berücksichtigt. Das Parachor (P) ergibt sich aus der Gleichung:

$$P = \frac{M}{(D-d)}\gamma^{\frac{1}{4}},$$

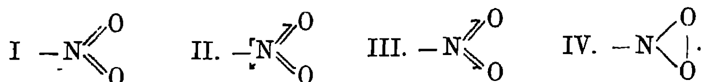
worin γ die Oberflächenspannung, D und d die Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes und M das Molekulargewicht bedeuten. McLEOD[3]) hat gezeigt, daß es im Gegensatz zum Molekularvolum von der Temperatur unabhängig ist. Eine rein kovalente Doppelbindung erhöht nun den normalen Wert des Parachors, wie an vielen Beispielen nachgewiesen wird, um 23,2, eine semipolare erniedrigt ihn dagegen um 1,6. (Vgl. hierzu S. 196.) Es gilt dies sowohl für Doppelbindungen zwischen Kohlenstoff- und Kohlenstoffatomen, wie auch für solche zwischen Kohlenstoffatomen einerseits, Sauerstoff- und Schwefelatomen andererseits, sowie für Doppelbindungen zwischen Stickstoff und Sauerstoff. Einige Ausnahmen bestehen bei Stickstoff-, Phosphor- und Schwefelverbindungen.

Im einzelnen ergibt sich, daß die Doppelbindung an Kohlenstoffatomen stets unpolar ist, LOWRYS Folgerungen über das Äthylen usw. waren danach hinfällig (vgl. jedoch unten). Jedoch existieren zwischen anderen Atomen wirklich halbpolare Doppelbindungen. Karbonate und Sulfite sind verschiedener Natur, für die letzteren besteht LOWRYS Formel $(RO)_2S \rightleftharpoons O$ zu Recht, es liegt gemischte Doppelbindung vor. Zuweilen gelingt mit Hilfe des Parachors die Entscheidung über Elektronenstrukturen. Für Verbindungen der salpetrigen Säure hatte z. B. LANGMUIR die rein homoopolare, LOWRY die gemischte Form vorgeschlagen. Messung

[1]) Z. phys. Ch. **130**, 323 (1927). Daselbst weitere Diskussion des Auftretens und Verhaltens halbpolarer Bindung, in Kürze nicht wiederzugeben.

[2]) J. chem. Soc. **127**, 1525 (1925). — [3]) Trans. Faraday Soc. **19**, 38 (193)

des Parachors bestatigt die Formel LANGMUIRS, RON=O Fur die Nitrogruppe sind vier Formeln denkbar:



Die erste ist nach der Oktett-Theorie ausgeschlossen, die zweite wird von LANGMUIR vorgeschlagen, die dritte von LATIMER und RODEBUSH sowie von LOWRY. Das Parachor ergibt, daß die zweite Formel die großte Wahrscheinlichkeit hat, doch ist der Wert von demjenigen für die vierte Formel auch nicht sehr entfernt. In ähnlicher Weise werden die Formeln von Pseudosäuren der Nitrokorper, von Azoxyverbindungen und Oximen diskutiert. Phosphoroxychlorid ergibt sich als semipolare Verbindung, ebenso verschiedene Schwefelverbindungen, wie S_2Cl_2, CS_2 oder Merkaptane Es ist jedoch zu bemerken, daß LOWRYS oft entgegengesetzte Formeln sich nur auf den „reaktiven" Zustand (vgl S. 186) der Korper beziehen, die aus dem Parachor ermittelten dagegen auf den uberwiegend vorhandenen inaktiven („resting state") LOWRYS Theorie ist daher durch entgegengesetzte Resultate der Parachorforschung keineswegs widerlegt.

SUGDEN, REED und WILKINS schließen, daß semipolare Doppelbindungen als Hauptform nur entstehen, wenn ein Atom (außer Wasserstoff) bereits ein volles Oktett erreicht hat und wenn die Bildung einer unpolaren Doppelbindung eine Überschreitung der Achtzahl der Elektronen zur Folge haben mußte, mit anderen Worten, wenn die Zahl der Kovalenzen großer werden würde als vier Beobachtungen an Osmiumtetroxyd scheinen ubrigens zu zeigen, daß die Oktettregel nicht auf die ersten beiden Perioden des Systems beschränkt ist[1])

§ 57. Weitere Betrachtungen über Übergangsbindung. Etwas anderes als T M LOWRY versteht HERMANN LUX[2]) unter „halbpolarer Bindung". Man kann sich vorstellen, daß z B im CO_2-Molekul das Kohlenstoffatom an jedes Sauerstoffatom je zwei Elektronen abgegeben habe, so daß auf dieser Grundlage die Bindung polar ware Es konnten aber auch Elektronen des Sauerstoffatoms sich dem Kohlenstoffatom so weit zuwenden, daß sie gerade dem Sauerstoff- und Kohlenstoffatom gemeinsam waren, was also an sich unpolare Bindung bedeuten wurde Diese Bindung ware aber auf Grund eines polaren Charakters entstanden, die Polaritat der Atome ware noch unverändert vorhanden, nur die Elektronen hatten die Stellung, die man in unpolaren Verbindungen von ihnen verlangt Eine solche Bindungsart nennt LUX halbpolar, sie kann zum Teil als elektrostatisch bedingt aufgefaßt werden Deutet man die Richtung, in der die Deformation der Elektronenbahnen stattfindet, durch einen Pfeil an, so würde der Fall, daß beim Kohlendioxyd jedes Sauerstoffatom mit dem Kohlenstoffatom je zwei Elektronen gemeinsam hat, durch die Formel 1. wiedergegeben werden Die wahre unpolare Bindung wurde im Gegensatz hierzu darin bestehen, daß nun auch vom Sauerstoffatom Elektronen zum Kohlenstoffatom hingezogen werden, so daß die in einer Richtung entstandene Polaritat durch ebensolche Bahndeformation in der anderen Richtung wieder ausgeglichen wird, wie dies Formel 2 andeutet.



[1]) Weitere Ausfuhrungen vgl T M LOWRY, Bl Soc chim (4) **39**, 203 (1926), Soc chem. Ind **44**, 970 (1925) — [2]) Z phys Ch **121**, 456 (1926)

Es scheint nicht recht verständlich, wie eine Ablenkung eines Elektrons auf ein Fremdatom möglich sein soll, ohne daß das Fremdatom mit der entsprechenden Gegenkraft Beziehungen zu dem ersten Atom anknüpft. Es verschwindet so wieder der Unterschied zwischen „halbpolarer" und unpolarer Bindung, denn die Bindung muß, wenn beide Elektronen beiden Atomen gleichartig angehören, doch wohl stets beidseitig halbpolar, also nach obiger Definition unpolar sein Wenn Lux vielleicht meint, daß bei der Verbindungsbildung die Verzerrung der Valenzelektronenhüllen der verschiedenen Atome ungleichmäßig sein kann, so wäre dies, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, nicht neu, bereits Lewis hat durch Diskussion der verzerrten Oktetts diese Tatsache scharf zum Ausdruck gebracht.

Schließlich muß wieder darauf aufmerksam gemacht werden, daß, wie die rein polare und die rein unpolare Form Extremformen sind, deren Idealfall nur selten verwirklicht wird, doch auch die rein halbpolare Form Lowrys einen derart festgelegten und umgrenzten Zustand darstellt, daß sie in ihrer Idealform auch nicht oft erhalten werden wird. Vielmehr werden auch hier, wie S. H. C. Briggs[1]) betont, Übergangsformen bestehen, ganz im Sinne J. J. Thomsons. Schon aus der körperlichen Struktur ergibt sich, wie Briggs ausführt, zwingend, daß die Beziehung der Elektronen zu den Kernen nicht gleichartig sein kann, sondern selbst im gleichen Molekül wechseln muß, so daß schon hier graduelle Übergänge zwischen Elektrovalenz und Kovalenz vorliegen Nimmt man nämlich Kraftlinienbündel zwischen den Atomkernen und den Elektronen an, so sind in einer polaren Verbindung AB die Kraftlinien des Kernes A auch mit den Elektronen von B verbunden; sie sind aber ungleichmäßig lang, weil die Elektronen um B eine verschiedene Entfernung vom Kern A haben

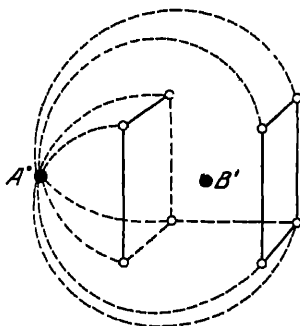


Fig. 77. Atom in polaren Verbindungen nach Briggs

Diese Elektronen sind also zwar den Kernen A und B gemeinsam, aber einige gehören doch näher zu B als zu A Die die Kovalenz bedingende Gemeinsamkeit der Elektronen ist also graduell verschieden; je größer die Verschiedenheit ist, um so ausgesprochener elektrovalent ist die Verbindung, um so größer ihre Polarität.

Im Kristallgitter, wo etwa jeder Fläche des Elektronenwürfels um B' ein A gegenübersteht, gehört jedes Elektron zu drei A'-Kernen Man kann im Gesamtkristall mit demselben Rechte Kovalenz wie Elektrovalenz annehmen, wie man in einer Schar von Tänzerpaaren, die, sich an der Hand fassend, einen Ring gebildet haben, in dem abwechselnd Herren und Damen sind, noch die ursprünglichen Paare als vorhanden ansehen kann oder nicht.

Auch in chemischer Beziehung kann man öfters je nach dem Standpunkt eine Verbindung als elektro- oder kovalent ansehen. Diese Doppelnatur der Valenz ist z. B bei gewissen Komplexverbindungen deutlich die Salze der Platinchlorwasserstoffsäure können nach Langmuir

[1]) Phil Mag (6) 47, 702 (1925)

als Elektrovalenzverbindungen aufgefaßt werden (vgl. S. 124), in denen das Chlorion durch elektrostatische Attraktion vom Platinion festgehalten wird, sie können jedoch auch als Kovalenzverbindungen betrachtet werden, in denen das Platinatom von einem Disextett von Elektronen umgeben ist, welche paarweise dem Platin- und den Chloratomen angehören.

Es gibt Verbindungen, die LANGMUIR bloß deshalb als Elektrovalenzverbindungen anspricht, weil die Elektronenzahl dieser Auffassung gut entspricht, obwohl ihr chemisches Verhalten sie als kovalent kennzeichnet. Hierzu gehört das Schwefelhexafluorid, dessen chemische Inaktivität LANGMUIR darauf zurückführt, daß die Kraftfelder ganz im Innern des Moleküls liegen. Dagegen betrachtet er das Sulfurylfluorid, SO_2F_2, als kovalent, das doch auch ein geschmack- und geruchloses Gas ist. BRIGGS sieht beide Verbindungen als kovalent an, indem er annimmt, daß der Schwefel die „Elektronenkoordinationszahl“ zwölf (im WERNERschen Sinne) habe. Überhaupt glaubt er durch Einführung der Annahme, daß eine solche Elektronenkoordinationszahl bestehe und Werte von 4, 6, 8 oder 12 annehmen könne, für mancherlei Verbindungen Kovalenzformeln aufstellen zu können, bei denen LANGMUIR Elektrovalenzformeln annehmen mußte.

Der Abstieg der elektrolytischen Dissoziation in der Reihe der Salze KCl, $CdCl_2$, CdJ_2, $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$, WF_6, gibt ein ferneres Beispiel dafür, wie Elektro- und Kovalenz allmählich ineinander übergehen können.

Schließlich lassen sich auch LOWRYS „gemischte Doppelbindungen“ (vgl. S. 187) als Übergangsformen charakterisieren. Wenn sie beim Äthylen wirklich vorlägen, so sollte diese polare Verbindung, $\overset{+}{C}H_2-\overset{-}{C}H_2$, zur Polymerisation neigen, was nicht beobachtet wird. Wenn man jedoch mit LOWRY annimmt, daß die gemischten Doppelbindungen nur einer aktivierten Molekülform angehören, die im Übergangszustand kurze Zeit beständig ist und wieder in das inaktive zurückgeht, so können die beiden Äthylenformen etwa durch die Figuren 78 und 79 wiedergegeben werden, von denen die unsymmetrische die labile darstellt. Auch hier wird dann der Übergang zwischen Elektro- und Kovalenz nur graduell, hervorgerufen von der wechselnden Stellung der Elektronen.

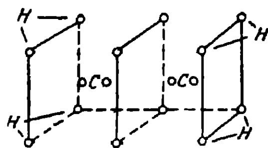


Fig. 78. Stabile Äthylenform nach BRIGGS

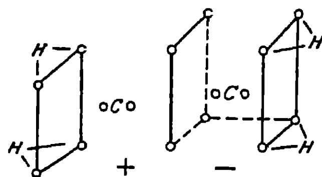


Fig. 79. Labile Äthylenform nach BRIGGS

Anhang:

Die Bindung durch ungerade Elektronenzahlen und die Valenz des Bors

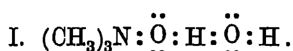
§ 58. Die ein- und dreielektronische Bindung. Die Forderung, daß die unpolare Bindung nur durch Paare von Elektronen erfolgt, war eine der Grundlagen der LEWISschen Theorie (vgl. S. 115). Auch später hält LEWIS[1]) diese Ansicht für so fest begründet, daß er in Fällen, wo ohne diese Annahme ein Elektron sich mit zwei Wasserstoffatomen in Verbindung setzen sollte, lieber das erste Niveau um den Wasserstoffkern als unbesetzt annimmt und dessen Elektronen als Valenzelektronen dem zweiten Niveau einordnet.

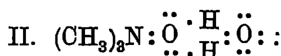
[1]) Valence and the Structure of Atoms and Molecules, Am. Chem. Soc. Monograph Series, Chemical Catalog Co. 1923, 110.

Wohl unter dem Einfluß von LEWIS hat man die Möglichkeit der Bindung zweier Atomkerne durch ein Elektron lange Zeit kaum erwogen. Aber sie scheint doch nicht ganz von der Hand zu weisen und sie wird ja schon von J. STARK z. B. für die Konstitution des H_3 postuliert (vgl. S. 94).

J. J. THOMSON wirft dann ausdrücklich die Frage auf[1]), inwieweit auch Moleküle eine Rolle spielen, in denen die Verbindung von Atomkernen durch ein Elektron, nicht durch ein Paar erfolgt. Daß solche Verbindungen möglich sind, sieht man an gewissen positiven Strahlen, die aus H_2^+ bestehen, d. h. aus zwei Wasserstoffkernen, die durch ein Elektron verkettet sind. Während viele Chemiker, z. B. SIDGWICK, derartige Verbindungen als für gewohnlich nicht vorkommend erachten, macht R. H. FOWLER[2]) darauf aufmerksam, daß sie physikalisch sehr wohl denkbar sind; wenn sie dennoch nicht haufig in Erscheinung treten, so liegt dies daran, daß sie chemisch sehr instabil sind[3]). ERICH MÜLLER[4]) macht diese Einschränkung nicht und nimmt auch fur stabile Verbindungen die Möglichkeit der Verkettung durch ein Elektron an (vgl. S. 199), ohne die Unterschiede solcher Bindungsarten zu erörtern.

Auch KERMACK und ROBINSON[5]) (vgl. S. 172) kommen zu ihren Formeln teilweise durch die Annahme von Bindungen durch ungerade Anzahlen von Elektronen, und sie setzen sich dadurch in Gegensatz zu der starreren Formulierung LANGMUIRS. Ihrer Auffassung nach sind allerdings Bindungen durch ein oder drei Elektronen labiler als solche durch deren zwei. Schließlich hat neuerdings A. A. BLANCHARD[6]) die einelektronische Bindung ausdrücklich postuliert, speziell für den Wasserstoff. Für die Trialkylaminhydrate hatten namlich STEWART und MAESER[7]) die Elektronenanordnung I. vorgeschlagen, nach der, gemäß obiger For-



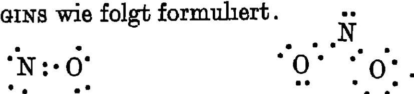


derung von LEWIS, die Voraussetzung verletzt wurde, daß das Elektronenniveau des Wasserstoffs nur zwei Elektronen enthalten durfe; es enthalt hier deren vier. Sie glaubten auf Grund dieser Formulierung die geringe Ionisationsfähigkeit dieser Verbindung erklären zu können. BLANCHARD dagegen nimmt die Formulierung II an, in der jedes Wasserstoffatom mit jedem Sauerstoff durch nur ein Elektron zusammenhängt. Man wird jedoch hier die Annahme einelektronischer Bindung umgehen konnen, wenn man das Trimethylaminhydroxyd als Verbindung hoherer Ordnung ansieht und das Wasser als durch „Feldvalenz" gekettet betrachtet. Weitere Beispiele fur die Annahme einelektronischer Bindung vgl. bei PRIDEAUX[8]) sowie bei INGOLD und INGOLD[9]).

Übrigens war auch aus LEWIS' Schule selbst eine Arbeit hervorgegangen, welche die Moglichkeit der Bindung durch ungerade Elektronenzahlen, namlich durch deren drei, zulaßt, wenn auch nur in Ausnahmefällen Von MAURICE L. HUGGINS[10]) wurde das Vorkommen von Elektronenuntergruppen (vgl. S 216) im Atom naher

[1]) Trans Faraday Soc. 19, 476 (1923) – [2]) Trans. Faraday Soc. 19, 461, 476 (1923).
[3]) J. J THOMSON hat die einelektronische Bindung z. B fur das hypothetische NCl_5 vermutet. Phil Mag (6) 41, 510 (1921).
[4]) Z. Elektroch. 31, 46, 143 (1925). – [5]) J chem Soc. 121, 427 (1922) – [6]) J Am. Soc. 48, 1198 (1926) – [7]) J Am. Soc 47, 3025 (1925) – [8]) Chem. Ind 42, 672 (1923). – [9]) J chem. Soc. 1926, 1315 – [10]) J chem Soc 1927, 1173

erörtert und die Annahme von **Triplets** zunächst für das Atom selbst gemacht, jedoch dahin ausgedehnt, daß solche Triplets auch die interatomare Bindung übernehmen können. Doch tritt dies nur selten ein und HUGGINS findet nur Stickstoff-Sauerstoffverbindungen als Beispiele hierfür. In Verbindungen kann ein solches Drei-Elektronen-Band nur stabil sein, wenn die beiden Atomrümpfe, die es verbindet, einerseits große **Anziehungskraft für Elektronen** besitzen, andererseits geringe **Abstoßungskraft gegeneinander** Das mag in Verbindungen, wie NO oder NO_2, der Fall sein, die HUGGINS wie folgt formuliert.



Die Elektronengruppen bilden hier Dreiecke. Im NO_2 bewirkt die Addition des zweiten Sauerstoffatoms gegenüber dem NO eine Vergrößerung der Dreiecksfläche um das Stickstoffatom, und dadurch auch um das erste Sauerstoffatom; somit wird überhaupt die **Stabilität** geringer und die nichtverkettenden Elektronenpaare werden weniger stark gebunden, was die Fähigkeit des NO_2 zur Polymerisation sowie die Färbung der Substanz erklärt.

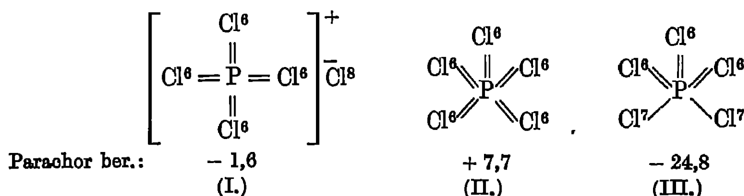
Ob und in welchen Verbindungen einelektronische Bindung besteht, — diese Frage hat S. SUGDEN[1]) durch Untersuchung des „Parachors" (vgl. S. 191) zu entscheiden versucht, und er hat sie in positivem Sinne beantwortet Geht man von dem Parachorwert bei gemeinschaftlichen Elektronenduplets als Nullpunkt aus, so ergeben sich nach SUGDENS Beobachtungen und Extrapolationen folgende Konstanten für die Größe des Parachors:

Bindungsart	Zahl der gemeinschaftl. Elektronen	Parachor
Drei Paare (unpolar)	6	46,6
Zwei Paare (unpolar)	4	23,2
Ein Paar (unpolar, „Duplet")	2	0,0
Ein Paar (polar)	0	−1,6
Ein polares und ein unpolares Paar (halbpolare Doppelbindung)	2	−1,6
Einelektronisch (unpolar, „Singlet")	1	−11,6
Je ein polares und unpolares Einzelelektron	1	−12,4

An Hand dieser Parachorfaktoren werden nun z. B. für **Phosphorpentachlorid** verschiedene Formeln diskutiert, und es ergibt sich dabei diejenige mit „Singlet"-Bindung als die wahrscheinlichste. In den Formeln auf S 197, oben, bedeutet nach dem Vorgange von J. D. MAIN SMITH jeder Bindestrich ein gemeinschaftliches („shared") Elektron, während die Indexzahlen die Anzahl der nichtgemeinschaftlichen Elektronen angeben.

Von diesen Formeln stellt I. eine solche polarer Natur dar[2]). Ihr widerspricht das Verhalten des Phosphorpentachlorids: es ist flüchtig, unter Druck leicht schmelzbar, leitet den elektrischen Strom nicht, ist also kein „Salz". Daher schlägt LEWIS[3])

[1]) J. phys. Chem. 26, 601 (1922) — [2]) LANGMUIR, J. Am. Soc. 41, 919 (1919). — [3]) Valence and the Structure of Atoms and Molecules. 1923, 101.



Formel II. und PRIDEAUX[1]) Formel III. vor, die sich in folgendem unterscheiden: in II. ist die Regel bezüglich der Achterschale des Phosphoratoms aufgegeben, dagegen die Regel aufrechterhalten, daß Kovalenz nur durch Elektronen p a a r e bestehen kann; in III. dagegen ist die Achterregel beibehalten, dagegen angenommen, daß zwei Atome auch e i n Elektron, an Stelle eines P a a r e s gemeinsam besitzen können

Der experimentell gefundene Parachorwert für PCl_5 beträgt nun 26,7 (entsprechend für $SbCl_5$ 25,7). Er ähnelt also bei weitem am starksten dem fur III. berechneten und ist von denen für II. oder gar I. vollig verschieden. Die Parachorregel ist also fur PCl_5 und $SbCl_5$ nur zutreffend, wenn man die Existenz einelektronischer Bindung zuläßt[2]).

Bei der einelektronischen Bindung muß man jedem der beiden Atome, die das Elektron verbindet, die Hälfte von dessen elektrischer Wirkung zuweisen. Es erhält so z. B. im PCl_5 jedes der durch einelektronische Bindung gebundenen Chloratome eine h a l b e negative Ladung, dagegen der Phosphor zwei h a l b e positive. Das bedeutet keine Valenzzersplitterung, sondern kann etwa im Sinne von HØJENDAHL (S. 176) als statistisches Mittel der Wirkung der verschiedenen Lagen gedeutet werden, in die das Elektron auf seinem Laufe gerät.

Die Annahme, daß Elektronen nur p a a r w e i s e mehreren Atomen gemeinschaftlich angehoren konnen, hatte LEWIS aus der Tatsache hergeleitet, daß die Schalenstruktur der Atome die paarweise Zusammengehörigkeit der Elektronen erkennen läßt, sowie daraus, daß nur sehr wenige Moleküle existieren, die eine u n g e r a d e Anzahl der Bindungselektronen aufweisen. Immerhin gibt es aber doch solche, und wenn man, wie LEWIS dies für PCl_5 tut, die Oktettregel opfern will, um die Regel von den Elektronen p a a r e n zu halten, so tauscht man fur eine Unwahrscheinlichkeit eine andere ein. Überdies scheinen gewisse Fälle von optisch aktiven Körpern zu existieren[3]), für die kaum eine andere Erklarung gefunden werden kann, als die Annahme halbpolarer Doppelbindung, die ja ebenfalls eine Art einelektronischer Bindung darstellt.

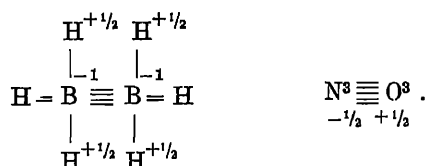
Man ist in der Tat bei Annahme der einelektronischen Bindung imstande, die O k t e t t r e g e l auch in solchen Fällen beizubehalten, wo dies bei Annahme der Bindung durch Elektronen p a a r e nicht moglich ist Hierfür gibt SUGDEN einige Beispiele. Nimmt man an, daß zwei Atome 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 Elektronen miteinander gemeinsam haben konnen und berechnet die Polaritat eines Atoms in einer Verbindung, indem man die zwei Atomen gemeinsamen Elektronen pro Atom zu

[1]) l. c

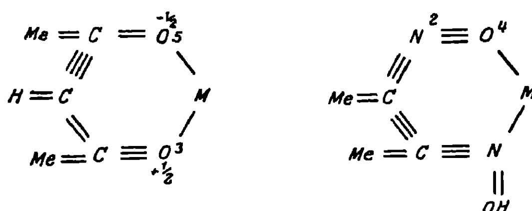
[2]) Anm bei der Korrektur. Neueste Beispiele fur Ermittelung der Bindungsart durch das Parachor vgl. A. FREIMAN und S SUGDEN, J. chem. Soc. 1928. 263; S. SUGDEN, ebenda 410.

[3]) PHILLIPS, J. chem Soc. 127, 2522 (1925), 1926, 2079; 1927, 188.

$^1/_2$ ihres elektrostatischen Wertes setzt, so ergeben sich z. B. für B_2H_6 bzw. für NO, die ja mit Elektronen**paaren** nicht zu erklären sind (vgl. S. 114, 202), die folgenden Formeln, bei denen also die Zahlenindizes die dem Atom **allein** zugehörigen Elektronen, die Striche aber die den verbundenen Atomen gemeinsamen Elektronen bedeuten:



Ähnlich ergibt sich eine elektronische Konstitutionsdeutung für die Formeln der Metallsalze des **Acetylacetons** oder des **Dimethylglyoxims**, durch die sich die Annahme einer „Residualvalenz" erübrigt:



Über interessante Deutungen der Konstitution von Komplex- und Molekularverbindungen auf Grund der Hypothese einelektronischer Bindung vgl S. 237.

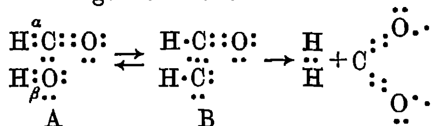
Ohne weitere Prüfung hält es ERICH MÜLLER[1]) für möglich, daß die homoopolare Bindung zweier Atomrumpfe auch durch **ein** Elektron vollzogen werden kann, wobei dann allerdings die entstehenden Produkte zu leichtem Zerfall neigen, wie dies ja auch schon THOMSON angenommen hatte. Dieser Forscher geht auf die Ergebnisse der von LEWIS und seiner Schule ausgehenden Forschung gar nicht ein und kommt in selbständigem Denken nun vielfach zu gleichen Resultaten wie diese, besonders wo es sich um die Konstitution des **Benzols**, die Deutung der **konjugierten Doppelbindung** und ähnliches handelt. Einen neuartigen und wichtigen Schritt tut er aber durch die Deutung der bei Reaktionen auftretenden **intermediären Anlagerungsprodukte** mittels der einelektronischen Bindung. Prüfen läßt sich die Richtigkeit seiner Anschauung schwierig und es kann nicht gesagt werden, ob sie vor der im nächsten Kapitel für die Verbindungen höherer Ordnung entwickelten Feldvalenztheorie den Vorzug verdient. Denn natürlich kann man, wenn man die Valenz in immer kleinere Einheiten zerlegt — und die Bindung durch das Elektronen**paar** entspricht ja der unpolaren Valenzeinheit —, noch Nuancen hervorrufen, die sich mit den groberen Einheiten nicht erzielen lassen. Es fragt sich nur, ob die Zerlegung in diese Teileinheiten Berechtigung hat, und dafür bringt E MÜLLER keine Beweise. Jedoch liegen auch keine Gegenbeweise vor. Immerhin steht seine Theorie, soweit sie sich auf **stabile** Verbindungen bezieht (vgl. unten Thiophen, zweite Formel) in striktem Gegensatz zu der

[1]) Z. Elektroch 31, 46, 143 (1925).

LEWISschen. Für die Deutung katalytischer Reaktionen und ähnlicher labiler Zustände ist sie jedenfalls sehr ernsthaft in Betracht zu ziehen.

ERICH MÜLLER wurde durch einen Spezialfall zu seiner Theorie geführt, nämlich durch die Beobachtung des Verlaufes des katalytischen Zerfalles der Ameisen- bzw. Brenztraubensäure. An diesem Beispiel sei seine Auffassung auch erklärt[1]).

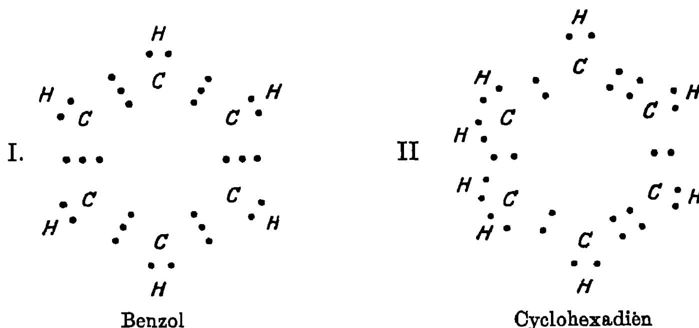
Der katalytische Zerfall der Ameisensäure in Kohlendioxyd und Wasserstoff vollzieht sich nach ihm in folgender Weise:



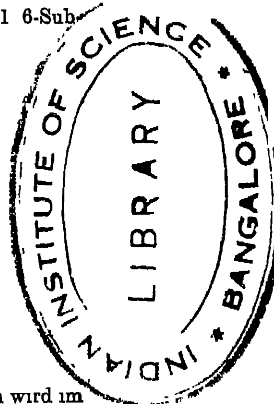
Die Reaktion zwischen A und B ist umkehrbar, diejenige zwischen B und C nicht. Der Übergang von A nach B vollzieht sich dadurch, daß ein Elektron bei α oder bei β aus seiner Bahn gelenkt und so umgeordnet wird, daß es nunmehr ein neues Bindeelektron zwischen C und O darstellt, was unter der Wirkung des Katalysators geschieht. Es wird dann das andere Elektronenpaar bei α oder β ein Elektron so dirigieren, daß es gemäß der Stellung von B die Verbindung zwischen den beiden Wasserstoffatomen übernimmt. Denn es muß die Bedingung gewahrt bleiben, daß der Wasserstoff von zwei Elektronen, der Kohlenstoff und Sauerstoff aber von acht Elektronen umgeben bleibt. In der Stellung B ist nun der Wasserstoff lockerer an den Rest gebunden als in A, und es wird nunmehr relativ leicht Umordnung in C eintreten konnen, indem sich abermals eine der H berührenden Bindungen löst, worauf die andere die Verbindung zwischen den beiden H-Atomen übernimmt.

In einer weiteren ausführlichen Darstellung der Bindungsverhältnisse in organischen Substanzen kommt E. MÜLLER vielfach zu ganz gleichen Schlußfolgerungen wie LANGMUIR, KERMACK und ROBINSON, LOWRY und andere Chemiker der angelsächsischen Schule. Er legt jedoch weniger Wert auf den Begriff der Kovalenz, somit auf den Unterschied zwischen homöo- und heteropolarer Bindung in organischen Verbindungen und ersetzt daher z. B die „gemischte Doppelbindung" LOWRYS einfach durch ein System von drei Elektronen. Einige seiner Konstitutionsformeln mogen hier angeführt werden, soweit sie zu neuen Folgerungen führen.

Der Benzolring hat die Formel I., in der alle Kohlenstoffatome gleichmäßig durch je drei Elektronen verbunden sind. Die Formel zeigt, daß ein Unterschied zwischen 1. 2- und 1 6-Sub-



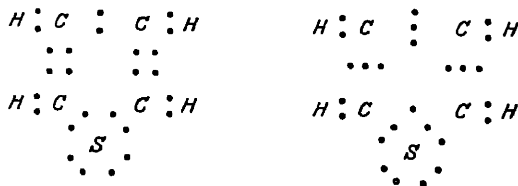
Benzol Cyclohexadièn



[1]) Statt der von MÜLLER gewählten Darstellung des Elektrons durch einen Strich wird im folgenden diejenige der angelsächsischen Schule durch Punkte benutzt

stitution nicht besteht. Sie entspricht weitgehend der z. B. von HøJENDAHL (S. 175), LUCAS (S. 177) und ihren Vorgängern gegebenen. In den Hydrierungsprodukten, z. B. dem Cyclohexadiën (II.) sind die Bindungen durch drei Elektronen verschwunden und solche durch vier Elektronen eingetreten, der ungesättigte Charakter der Verbindung wird sichtbar.

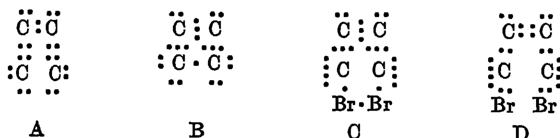
Die Valenzlage im Pyridinring entspricht eindeutig der im Benzolring, dagegen lassen sich für Pyrrol, Pyrazol, Thiophen oder Furan je zwei verschiedene Formeln diskutieren, z. B für Thiophen:



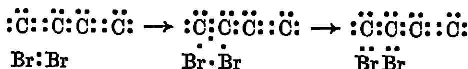
Thiophen

Die von E. MÜLLER gemutmaßte Elektronenkonfiguration macht auch die Reaktionsfähigkeit des Naphthalins und Anthracens, wie er näher ausführt, erklärlich.

Die Reaktionsweise der konjugierten Doppelbindung erklärt E MÜLLER dadurch, daß er die isomeren Formen A und B annimmt. In B, wo ein Elektron zwei Kohlenstoffatome verkettet, hat das System eine „Aufreißstelle“, an der die Anlagerung eines Brommoleküls zur Konfiguration C erfolgen kann, die dann leicht in D übergeht:

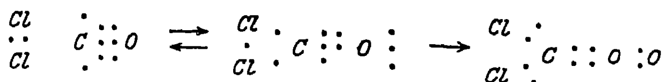


So erklärt sich die Anlagerung in 1. 4-Stellung. Die nach THIELE nicht erklärliche Anlagerung in 1. 2-Stellung erfolgt im Sinne von:



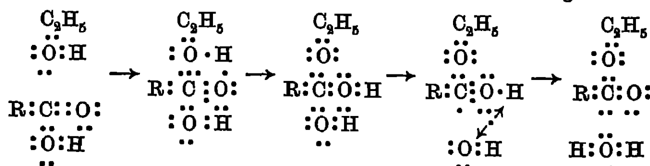
während ohne weiteres ersichtlich ist, daß Anlagerung in 1. 3-, in 2. 4- oder in 2. 3-Stellung nicht eintreten kann. Ausführung des Schemas zeigt auch, daß eine analoge Reaktionsfähigkeit bei nichtkonjugierten Doppelbindungen nicht vorliegen darf.

Die Additionsfähigkeit des zweiwertigen Kohlenstoffs wird am Beispiel des Kohlenoxyds wie folgt erörtert, indem gleichfalls vorübergehende einelektronische Bindung zwischen zwei Atomen vorausgesetzt wird. In den folgenden Formeln werden sechs Elektronen am Chloratom fortgelassen·

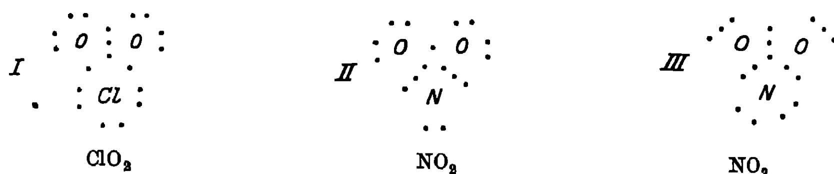


Bezüglich der ausgedehnten Erörterungen über „vierwertigen“ Sauerstoff, über Konstitution und Reaktionsart von Triphenylmethyl, der Enole, Nitro- und Pseudonitroverbindungen über Wanderung von Atomen im Molekül organischer Verbindungen, sowie über die Konstitution und das Umsetzungsschema zahlreicher organischer Stickstoffverbindungen muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Überall werden die Schemata unter der Voraussetzung aufgestellt, daß Bindung zweier Atomkerne durch ein Elektron möglich ist.

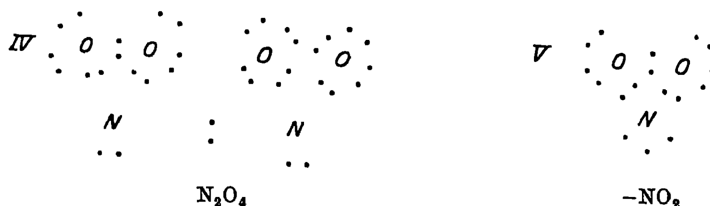
Schließlich sei noch dargelegt, wie man die Veresterung von Carbonsäuren unter Annahme eines intermediären Additionsproduktes mit einelektronischer Bindung deuten kann:



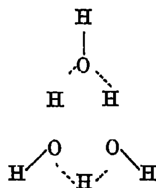
Die Voraussetzung einelektronischer Bindung macht auch die Deutung der Konstitution des Chlordioxyds und des Stickstoffdioxyds leicht. ClO_2 stellt sich als I., NO_2 als II. oder III. dar:



während das Stickstofftetroxyd sich als IV. und die Nitrogruppe im Nitroäthan als V. verstehen läßt:



Einelektronische Bindung hat dann noch kurzlich J. PERRIN[1]) z. B. für die Molekülkettung im polymerisierten Wasser angenommen:



und er setzt sie bei der Bildung sehr lockerer Additionsprodukte voraus.

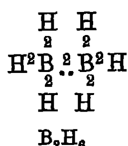
Über Deutung von Hydraten und Polymerisationsprodukten vgl. Verbindungen höherer Ordnung, S. 238.

§ 59. Zur Valenz des Bors. Die Konstitution der Borwasserstoffe, die besonders schwierig zu deuten ist, laßt sich nach E. MÜLLER auch mit Hilfe der einelektronischen Bindung nicht verstehen Um sie zu deuten, macht nun MÜLLER[2]) die neuartige Annahme, daß bei den Borverbindungen eine Mitbeteiligung der Innenelektronen am Oktett stattfindet

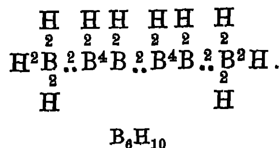
Das Boratom hat bekanntlich zwei Innen- und drei Außenelektronen. In den folgenden Formeln sind die Innenelektronen durch Punkte, die Außenelektronen durch Ziffern, die ihre Anzahl angeben, ausgedruckt. In den folgenden Ketten-

[1]) C. r 185, 560 (1927). — [2]) Z Elektroch 31, 382 (1925).

formeln von Borwasserstoffen bestehen die Oktetts aus samtlichen Außenelektronen des Boratoms, dazu aber noch aus Paaren von Innenelektronen, von denen jedes Boratom eines beisteuert. Das zweite Innenelektron jedes der beiden Boratome tritt dann auch dem anderen Boratom gegenuber als Innenelektron auf, so daß doch jedes wieder zwei Innenelektronen besitzt, die aber auch zum anderen Boratom gehören; also die beiden Innenelektronen sind beiden Atomen gemeinsam.

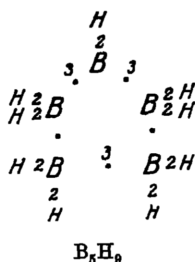


B_2H_6

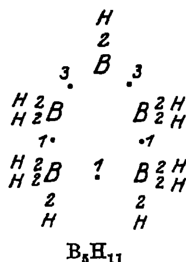


B_6H_{10}

In den Kettenverbindungen sind demnach je zwei Boratome durch vier Elektronen verknüpft. Die Borwasserstoffe B_5H_9 und B_5H_{11} aber werden als Ringverbindungen betrachtet, in denen auch ein Innen- und ein oder drei Außenelektronen die Verkettung übernehmen können·



B_5H_9

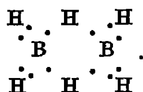


B_5H_{11}

Daß solche Mitwirkung der Innenelektronen nur beim Bor, nicht aber bei den schwereren Elementen eintritt, liegt nach MÜLLER daran, daß bei diesen bereits die Elektronenzahl der Außenschalen zur Herstellung der Oktetts ausreicht. Den Einwand, daß für den Übergang der Elektronen von der Innen- zu der Außenschale ein zu großer Energiebetrag erforderlich wäre, glaubt er durch die Annahme entkräften zu konnen, daß bei der Bindung der beiden Boratome durch die verbleibenden Innenelektronen Energie frei wird und hierbei für ein Innenelektron des einen Atoms ein solches des anderen Atoms ergänzend in die innere Schale eintritt, so daß schließlich jedes Atom seine Innenschale wieder voll besetzt hat. Es durfte jedoch rein räumlich schwierig zu deuten sein, wie ein Elektron als Innenelektron bei zwei Boratomen fungieren kann, wenn doch jedes dieser Boratome von einer vollen Schale von Außenelektronen umgeben ist Es ist naturlich bei der durch Heranziehung der Innenelektronen gegebenen Vermehrung der Kombinationsmoglichkeiten leichter, Oktettgebäude zu konstruieren. Ob nicht die Annahme verkettender Kraftfelder, wie bei Komplexverbindungen, so auch hier, eine bessere Erklarung ermöglicht, muß die Zukunft lehren. Der in Anbetracht der geringen Elektronenzahl des Bors noch ziemlich freiliegende Kern verbunden mit der nun doch schon erhöhten Kernladungszahl scheint das Auftreten solcher starken Kraftfelder in den Bezirk der Moglichkeit rücken zu lassen.

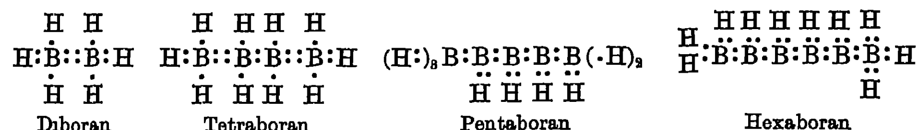
Auch die S. 198 wiedergegebene Formel von S. SUGDEN gibt, wenigstens für B_2H_6, eine elektronische Deutung, die ohne die Hereinziehung der Innenelektronen in die Bindungssphäre die Verhältnisse ganz gut wiedergibt und die auch auf kompliziertere Borwasserstoffe ausdehnbar ist, jedoch unpaar-elektronische Bindung annimmt.

Unterlegen der SUGDENschen Formulierung ist wohl eine solche von ANGUS F. CORE[1]), die ebenfalls einelektronische Bindung benutzt, ohne Innenelektronen heranzuziehen, in der aber die Boratome nur Sextetts tragen:



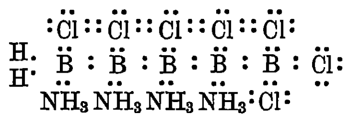
In ihr sind zwei Wasserstoffatome beiden Boratomen gemeinsam und mit jedem durch ein Elektron gebunden. Die anderen Wasserstoffatome, die eckständigen, sind in normaler Weise durch je ein Elektronenpaar gekettet. Die SUGDENsche Formel scheint den Vorzug größerer Stabilitat zu besitzen.

Schließlich vertritt ganz neuerdings auch J. D. MAIN SMITH[2]) die Ansicht, daß in den Borwasserstoffen sowohl ein- wie zweielektronische Bindung vorliege. Zweielektronische Bindung des Wasserstoffs sieht er dort, wo dieser leicht durch Halogen ersetzt werden kann, einelektronische soll dagegen dort vorliegen, wo dieser Ersatz durch Halogen nicht stattfindet. Ionisierender Wasserstoff ist hierbei nicht berücksichtigt. Unter Verwendung dieser Tatsache und Auszählung der Elektronen zur Edelgaskonfiguration kommt nun MAIN SMITH zu Formeln, in denen der Wasserstoff zum Teil ein-, zum Teil zweielektronisch gebunden ist:

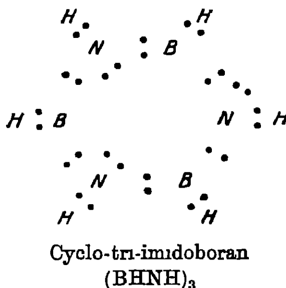


Diboran Tetraboran Pentaboran Hexaboran

Er gibt eine vollständige Liste der Elektronenformeln aller bekannten Borwasserstoffe und aller ihrer Derivate, die leider wegen Platzmangels hier nicht aufgeführt werden kann Überall spielt die teils ein-, teils zweielektronische Bindung des Wasserstoffs eine Rolle Als Beispiele für die Konstitution der Derivate seien hier nur zwei Verbindungen aufgeführt



Heptachloro-pentaboran-tetrammin
$B_5H_2Cl_7(NH_3)_4$



Cyclo-tri-imidoboran
$(BHNH)_3$

Die Valenz des Bors hat in neuester Zeit uberhaupt zu vielen Diskussionen Veranlassung gegeben. Die Dreiwertigkeit dieses Elementes zeigt sich durchaus nicht

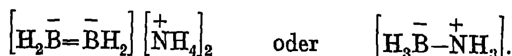
[1]) J. Soc. chem. Ind. **46**, 642 (1927). — [2]) Chem. N. **135**, 81 (1927).

in allen seinen Verbindungen, vor allem schon nicht in der einfachsten Wasserstoffverbindung, die nicht die Formel BH_3, sondern B_2H_6 besitzt, also dem Methan ähnelt, und scheinbar vierwertiges Bor enthalt. Im Anschluß an die obigen Darlegungen seien hier noch einige andere, in letzter Zeit geaußerte Ansichten über diesen Gegenstand wiedergegeben.

Ohne zunächst auf die Elektronenkonfiguration der Verbindungen einzugehen, gibt J. A. CHRISTIANSEN[1]) eine Erklärung der Konstitution der Borwasserstoffe, auf Grund der Annahme, daß das Bor, gemaß der ABEGGschen Regel, die Wertigkeiten (Kovalenz) drei und fünf haben konne, was übrigens schon A. STOCK und W. SIECKE[2]) in Betracht gezogen hatten. Mit dieser Annahme sind die Formeln recht gut in Einklang zu bringen. Man sollte dann allerdings das Vorkommen eines Borwasserstoffes BH_5 voraussetzen. Aber dessen Nichtexistenz erklärt sich daraus, daß die Koordinationszahl des Bors nur vier ist, so daß Fünfwertigkeit gegenüber einwertigen Elementen auf Grund der geringeren Koordinationsmöglichkeit nicht erreicht werden kann. Ein Borwasserstoff BH_1 wiederum kann nicht existieren, weil diese Formel eine Unterschreitung der Wertigkeit mit sich bringen mußte.

Dagegen wäre die Existenz von BH_5 in Form der Saure $[BH_4]H$ ganz gut möglich; dieser Korper ware eine starke Säure, er würde jedoch, wie alle wasserstoffreichen Borverbindungen, bei Gegenwart von Wasser gewiß elementaren Wasserstoff abspalten.

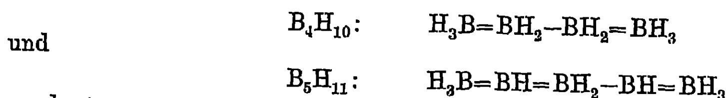
B_2H_6 ist mit funfwertigem Bor als $H_3B{=}BH_3$ zu deuten. Sein Ammoniakadditionsprodukt, B_2H_6, $2NH_3$ ist entweder



$$\left[H_2\bar{B}{=}\bar{B}H_2\right]\left[\overset{+}{N}H_4\right]_2 \quad \text{oder} \quad \left[H_3\bar{B}{-}\overset{+}{N}H_3\right].$$

In ihm hat das Boratom ein Elektron aufgenommen und ist daher vierwertig geworden; das Elektron ist vom Stickstoff abgegeben worden, der dabei ebenfalls vierwertig wurde. Die Eigenschaften des Körpers stehen mit diesen Formeln nicht in Widerspruch, ebenso wie die des Natriumadditionsproduktes mit der Formulierung $[H_3B{-}BH_3](Na^+)$[3]). Die aus B_2H_6 und KOH entstehende feste, weiße Verbindung ist durch die Formel $\left[H_2(OH)\bar{B}{-}\bar{B}(OH)H_2\right](K^+)_2$ gut deutbar.

Andere kettenformige Borwasserstoffe sind als



$$B_4H_{10}: \quad H_3B{=}BH_2{-}BH_2{=}BH_3$$

und

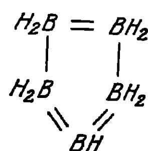
$$B_5H_{11}: \quad H_3B{=}BH{=}BH_2{-}BH{=}BH_3$$

zu deuten.

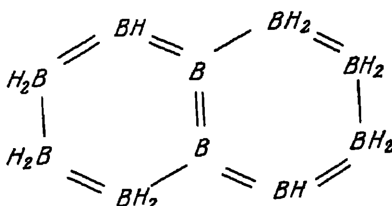
Die Konstitution ringförmiger, wie B_5H_9 und $B_{10}H_{14}$, ware wie folgt·

[1]) Z. anorg. Ch 160, 395 (1927). — [2]) Ber. 57, 562 (1924)

[3]) Die konstitutive Deutung der kurzlich von ERICH KRAUSE und HERBERT POLACK, Ber. 59, 777 (1926), aufgefundenen Additionsverbindungen von Triphenylbor an Alkalimetalle, $(C_6H_5)_3BMe^I$, steht noch aus. Will man in ihnen nicht vierwertiges Bor annehmen, so faßt man sie wohl am besten als durch Valenzfelder bedingte Anlagerungsverbindungen auf. Vgl auch E. KRAUSE und H. POLACK, Ber 61, 271 (1928), ferner E KRAUSE und Mitarbeiter, Ber. 55, 1261 (1922); 57, 216, 813 (1924)



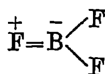
B_5H_9

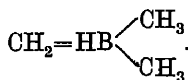


$B_{10}H_{14}$

ebenfalls in bester Übereinstimmung mit den chemischen Eigenschaften.

Bei den einfacheren Komplexverbindungen des Bors gibt ebenfalls die Annahme fünfwertigen Bors gute Resultate. Es existiert z. B. der Komplex $[BF_4]$; dagegen wäre die Annahme fünfwertigen Bors in BF_3 oder $B(CH_3)_3$ sehr gezwungen:



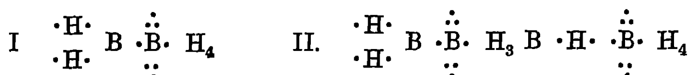


Diese Formeln sind wohl eher durch die Tendenz der leichten Elemente veranlaßt, Verbindungen mit der Koordinationszahl 3 zu bilden.

Wollte man, was CHRISTIANSEN vermeidet, die Fünfwertigkeit des Bors elektronisch deuten, so wäre wohl die einfachste Annahme diejenige MÜLLERS, daß hier auch die Elektronen der inneren Schale als Valenzelektronen aufzutreten vermögen Dies hält aber CHRISTIANSEN mit T. M. LOWRY und R. H. FOWLER[1]) für unmöglich Vielmehr sieht er die BH_3-Gruppe als ein unabgeschlossenes System an, das „bestrebt" ist, sich mit seinesgleichen zu verbinden, und zwar unter Mitwirkung mehrerer Elektronenpaare, nicht nur eines einzigen, wie LEWIS[2]) dies verlangt

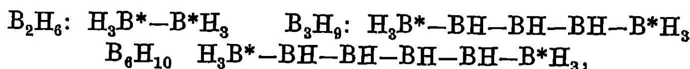
Eine andere elektronische Deutung der Valenzverhältnisse des Bors gibt, fast gleichzeitig mit CHRISTIANSEN, MAX ULMANN[3]), der es in Anbetracht der Stellung des Bors im periodischen System für möglich hält, daß dasselbe bald unter Aufnahme von fünf Elektronen negativ fünfwertig (neonförmig), bald unter Abgabe von drei Elektronen positiv dreiwertig (heliumförmig) werde. Es würde sich also um polare Valenz handeln. Daß das Bor in den Borwasserstoffen den positiven Bestandteil bilden könne, hatten schon A. E. v. ARKEL und J. H. DE BOER[4]) angenommen und H. HENSTOCK[5]) sowie R. CH. RAY[6]) hatten ebenfalls vom Standpunkt der Oktett-Theorie gleichzeitiges Vorkommen von drei- und fünfwertigem Bor in den Borwasserstoffen vorausgesetzt. Nach ULMANN soll von den beiden Boratomen im B_2H_6 das eine drei Elektronen abgegeben, das andere aber fünf aufgenommen haben. Daher werden zwei Wasserstoffatome negativ, die vier anderen dagegen positiv und in jeder Molekülhälfte besteht Edelgas-Elektronenanordnung. Der Formel B_2H_6, oder besser $BH_2 \cdot BH_4$, entspricht das Modell I und der Formel B_4H_{10} das Modell II. Selbst komplizierte Borwasserstoffe, wie B_5H_9 oder B_5H_{11}, lassen sich in dieser Art wiedergeben und ihre chemischen Reaktionen stehen in

[1]) Chem. Ind 42, 623 (1923). – [2]) Valence and Structure of Molecules. New York 1923, S. 124. – [3]) Ber 60, 610 (1927). – [4]) Physika 4, 382 (1925). – [5]) Chem N. 126, 322 (1923) – [6]) Quart J Indian chem. Soc. 1, 133 (1924).



gutem Einklang damit. Immerhin möchte man schwer geneigt sein, den Borwasserstoffen einen rein heteropolaren Charakter zu geben. Wenn auch viele von ihnen sehr reaktionsfähig sind, so ist doch ihre Betrachtung als homoopolare (Kovalenz-) Verbindungen nicht von der Hand zu weisen. Der beste Kenner der Chemie der Borwasserstoffe, ALFRED STOCK, erhebt gegen ULMANNS Anschauungen sehr bemerkenswerten Widerspruch[1]). Nach ULMANN sollte das B_2H_6 in ähnlicher Weise Salzcharakter besitzen, wie LiH, und es sollte als heteropolare Verbindung eine nur geringe Flüchtigkeit haben. Es sollte ferner ein Dichlorid $(BCl_2)(BH_4)$ beständig sein, was nicht der Fall ist, und die Addition von Ammoniak, die ULMANN auf „negative H-Systeme" zurückführt, sollte bei drei Molekülen haltmachen, während in Wahrheit mindestens vier addiert werden. — Von Einwänden, die ERICH MÜLLER[2]) gegen die ULMANNsche Formulierung erhebt, ist am beachtenswertesten, daß z. B. in Formel I. die rechtsstehenden Wasserstoffatome als positive Ionen polar gebunden sein müßten. Derartige Wasserstoffionen sind aber überhaupt noch in keiner Wasserstoffverbindung gefunden. Selbst in der kristallisierten Salzsäure ist die Bindung des Wasserstoffs an Chlor nach dem Röntgenbefund unpolar.

Bezüglich der Konstitution der Borverbindungen sei schließlich noch auf Ausführungen von B. M. HUGGINS[3]) hingewiesen, sowie auf diejenigen von A. STOCK[4]), der das Bor als drei- und vierwertig betrachtet, letzteres auf Grund der Tatsache, daß die Röntgenstrukturanalyse des B_2H_6 und des C_2H_6 zu sehr ähnlichen Bildern führt, und daß die physikalischen Eigenschaften der beiden Gase sehr ähnlich sind. Borwasserstoffe hätten dann Kettenformeln wie



$$B_2H_6\text{: } H_3B^*\text{—}B^*H_3 \qquad B_3H_9\text{: } H_3B^*\text{—BH—BH—BH—}B^*H_3$$
$$B_6H_{10} \quad H_3B^*\text{—BH—BH—BH—BH—}B^*H_3,$$

in denen die mit * versehenen Boratome vierwertig sind. Indessen macht CHRISTIANSEN darauf aufmerksam, daß auch die physikalischen Eigenschaften von B_2H_6 und C_2H_4 einander sehr ähnlich sind, so daß man ohne Widerspruch im B_2H_6 auch eine Doppelbindung annehmen kann.

NEUNTES KAPITEL

Der Wertigkeitswechsel

Der Streit um die Konstanz der Valenz (vgl. S. 22) war durch die Definition der Valenz erledigt worden. Verstand man unter der „Wertigkeit" eine Zahl, so war es gar keine Frage, daß es Elemente gab, bei denen die Wertigkeit verschiedene Größe annehmen konnte. Es blieb die Frage übrig, warum solche Verschiedenheit auftreten kann, und sie ist erst in den letzten Jahren, wiederum auf Grund der

[1]) Ber. 60, 1039 (1927). — [2]) Ber. 60, 1323 (1927). — [3]) J. phys. Chem. 25, 833 (1922). — [4]) Ber. 59, 2226 (1926).

Elektronentheorie des Atoms befriedigend beantwortet worden. Wir brauchen jetzt nicht mehr mit WILLIAM R. FIELDING[1]) die Erscheinung, daß ein Element verschiedenen anderen gegenüber auch verschiedene Wertigkeit zeigt, für ebenso unerklärlich zu halten als die Tatsache, daß der Appetit des Menschen gegenüber verschiedenen Nahrungsmitteln verschieden ist.

Die Natur des Wertigkeitswechsels kann nur mit Hilfe der Theorie von der Atomstruktur verstanden werden. Deshalb sind alle älteren Spekulationen darüber zur Unfruchtbarkeit verurteilt gewesen. Es wird dennoch von Interesse sein, zu hören, welche Vorstellungen sich ältere Chemiker über diese Erscheinung gemacht haben.

§ 60. Ältere Ansichten über den Wertigkeitswechsel. Eine erhebliche Unklarheit trat dadurch auf, daß man sich über die Existenz von zweierlei Arten des Wertigkeitswechsels nicht klar geworden war. Solcher kann für ein Element A gegenüber einem anderen Element B dadurch eintreten, daß die äußeren Bedingungen, Druck, Temperatur usw. geändert werden (1). In diesem Sinne kann der Phosphor gegenüber dem Chlor drei- oder auch fünfwertig sein.

Es kann aber auch Wertigkeitswechsel bei einem Element A unter gleichen äußeren Bedingungen stattfinden, wenn man es mit verschiedenen anderen Elementen, B, C, D usw., kombiniert (2). So ist der Phosphor gegen Fluor fünfwertig, gegen Jod aber nur dreiwertig

Die erste Art des Wertigkeitswechsels kann auf rein kinetische Weise erklärt werden. Für die zweite ist Heranziehung der Elektronentheorie der Atome erwünscht, für die Charakterisierung des Zustandes in den verschiedenen ruhenden Wertigkeiten sogar notwendig.

Die thermische Bewegung als Ursache für den Wechsel der Wertigkeit eines Elementes gegenüber einem anderen hat VAN'T HOFF[2]) wohl als erster verantwortlich gemacht. Diese Erklärung können wir noch heute gelten lassen. Nach unsern kinetischen Vorstellungen wird die Bewegung der Atome mit steigender Temperatur größer, damit ihre Bindekraft (Affinität) geringer; je größer die Schwingungsamplitude, um so geringer wird die Fähigkeit zum Festhalten der gebundenen Teile. Hiermit steht die umkehrbare Natur der thermischen Dissoziationsvorgänge in bestem Einklang und auch die Tatsache, daß bei Erniedrigung der Temperatur neue Valenzen auftreten können.

Diese kinetische Ursache für den Valenzwechsel ist später vielfach zur Grundlage quantitativer Messungen über den Zusammenhang zwischen Valenz und Affinität oder Valenz und Temperatur gemacht worden. W. PETERS[3]) versucht z. B. das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen von Gasen, das ja durch die Eigenschwingung der Atome im Molekül beeinflußt wird, mit der Zahl der Valenzen in den Gasmolekülen in Verbindung zu bringen (vgl. S 348). An Verbindungen höherer Ordnung ist sie dann von WÖHLER, EPHRAIM, BILTZ und anderen vielfach studiert worden (vgl Kap XII).

Die zweite Art des Wertigkeitswechsels hat ERLENMEYER[4]) darin begründet gesehen, daß je nach der spezifischen Anziehung (Affinität) der Komponenten alle oder nur ein Teil der Valenzen in Tätigkeit treten können. Bereits NAQUET

[1]) Chem. N. **126**, 178 (1926) — [2]) Ansichten über organische Chemie Braunschweig 1871, S. 3 — [3]) Z. Elektroch. **13**, 657 (1907). — [4]) Z. Ch. **1864**, 628.

(vgl. S. 24) hat darauf aufmerksam gemacht, daß im Atom vorhandene Angriffspunkte nicht von allen sich mit dem Atom verbindenden Elementen in gleicher Weise ausgenutzt werden konnten. Danach ist also die Wertigkeit eine relative Eigenschaft „Man muß bedenken,“ sagt WURTZ[1]), „daß die Wirkung der Atome aufeinander eine gegenseitige ist und daß in einer aus zwei verschiedenen Atomen bestehenden Verbindung die Eigenschaften jedes der beiden Atome durch die des andern beeinflußt sind, indem sich beide gewissermaßen akkommodieren müssen.“ In welcher Weise dieser Einfluß stufenweise verfolgbar ist, zeigt WURTZ an der Zusammensetzung der Verbindungen von Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon mit Wasserstoff, Jod, Brom, Chlor und Fluor.

Mit geringen Variationen ist die WURTZsche Ansicht dann später noch so oft ausgesprochen worden, daß es kaum möglich und auch zwecklos wäre, die durch Beleuchtung von verschiedenen Seiten immer wieder als neu erscheinende Feststellung zu registrieren, daß die Valenz des Atoms erst durch seine relative Beziehung zu anderen Atomen ihren Wert erhält. Sehr ausführlich geht u. a. VENABLE[2]) darauf ein, daß die Valenz sich als Resultierende der gegenseitigen Beeinflussung der die Verbindung bildenden Atome ergibt. „Die Anzahl der ein Molekül bildenden Atome folgt aus dem Gleichgewicht unter ihnen und hängt außerdem von ihrer Bewegung ab.“ Wenn man die Bewegung als thermische Bewegung betrachtet, so ist diese Anschauung zweifellos richtig. Jedoch glaubte man auch an spezifische Bewegungsformen, die aufeinander abgestimmt sein mußten Wenn zwei verschiedenartige Atome aufeinander einwirken, so konnen sie sich nach WURTZ nicht miteinander vereinigen, ohne daß sich die verschiedenartigen Bewegungen derselben zu einer einzigen gemeinsamen Bewegung vereinigen[3]) Es findet eine Akkommodation statt und diese Akkommodation ist eine gegenseitige. Da jedes Atom seine besonderen Eigenschaften, seine eigenartige Bewegung hat, so werden die Grundeigenschaften des einen, seine chemische Natur und Sattigungskapazität von den Eigenschaften des andern beeinflußt, und zwar je nach der Natur des letzteren in verschiedener Weise.

Andere Chemiker nehmen auf Grund der bekannten Verwechselung von Valenz und Affinitat (vgl. S. 31) an, daß die Wertigkeit eines Atoms zwar dauernd die gleiche sei, daß jedoch die einzelnen Wertigkeitsrichtungen eine verschiedene Starke besitzen und daß die Warme bei gewisser Intensität imstande sei, die Affinitat in manchen Richtungen schon zu überwinden, in anderen aber noch nicht. MICHAELIS[4]) vergleicht die Anziehung durch die chemische Affinitat mit derjenigen durch die Schwerkraft. Die von der Sonne angezogenen Planeten besitzen ellipsenformige Bahnen; Korper, welche sich an dem Schnittpunkt der langen Ellipsenachse mit der Bahn befinden, werden in anderer Weise angezogen als diejenigen, welche an anderen Bahnstellen stehen; so ist auch im Molekul die Anziehung auf Komponenten in gewisser Stellung schwächer als auf solche in anderer Stellung Es hängt also die Möglichkeit der Betätigung verschiedener Affinitat mit der Lage der Komponenten gegeneinander zusammen. Der Kohlenstoff halt viel-

[1]) Die atomistische Theorie, S. 205ff. — [2]) J Am. Soc. 21, 192, 220 (1899). — [3]) l c. 217. — [4]) Ann. 164, 14 (1872).

leicht seine Trabanten in Kreisbahnen um sich, deshalb sind hier alle vier Affinitäten gleich stark. So anfechtbar auch die Ausführungen von MICHAELIS heute erscheinen, so führen sie doch zu dem richtigen Resultat, daß die Annahme schwächerer Affinitäten und ungesättigter Verbindungen derjenigen einer konstanten (maximalen) Wertigkeit nicht widerspricht und daß ungesättigte Verbindungen nicht allein möglich, sondern sehr wahrscheinlich sind[1]). (Vgl. die Ausführungen über die Konstanz der Valenz, S. 22.)

Aus dieser Auffassung von MICHAELIS würde folgen, daß die einzelnen Wertigkeiten untereinander verschiedene Intensität haben, die von der Richtung der Betätigung abhängig ist. Die Frage ist vielfach studiert worden, besonders für den Kohlenstoff (POPOFF, SCHORLEMMER, HENRY, RÖSE u. a.). Sie konnte, wenn man von stereochemischen Wirkungen absieht, lange Zeit nicht bejahend beantwortet werden. Daß eine solche Verschiedenheit vorliegt, ergab sich erst neuerdings aus den röntgenographischen Untersuchungen, die z. B. für Kohlenstoff im Graphit eine geringere Bindungsintensität nach der einen Richtung gegenüber den anderen Richtungen erwies. Dieselbe machte sich aber bisher nur in mechanischer Beziehung (leichtere Spaltbarkeit) geltend, während chemische Unterschiede nicht mit Sicherheit aufgefunden wurden, wenn sie auch wahrscheinlich sind. Mit Recht machen schon HÜBNER und POST[2]) darauf aufmerksam, daß, wenn in den verschiedenen Valenzrichtungen verschieden starke Affinität herrschen würde, bisher nicht beobachtete Isomerien beobachtbar sein müßten, z. B. PCl_3,Br_2 und PCl_2Br, ClBr. Wenn bei steigender Erwärmung sich zunächst nur ein Teil der angelagerten Atome ablöst und nicht alle gleichzeitig, so sei dies nicht auf eine Verschiedenheit der Affinitätskräfte in den Valenzrichtungen zurückzuführen, sondern auf eine Verringerung der Anziehungsfähigkeit an sich.

Ebenfalls durch die Vermischung der Begriffe „Valenz" und „Affinität" beeinflußt sind Anschauungen, die W. HINRICHSEN[3]) über den Wechsel der Wertigkeit äußert. HINRICHSEN hält noch an der Konstanz der Valenz fest, indem er diese mit „Maximalvalenz" identifiziert, d. h. mit derjenigen, die durch die gesamte zur Verfügung stehende Affinität hervorgerufen ist. Er sieht in denjenigen Verbindungen, in denen die Maximalvalenz nicht erreicht wird, solche, in denen Valenzpunkte unbetätigt bleiben. In diesem Sinne befindet sich im Acetylen keine

[1]) Noch in neuerer Zeit finden sich Versuche, Atomform und Valenz in Beziehung zu setzen. G. CIAMICIAN und M. PADOA, Att. Linc. (5) **26**, II, 165 (1917), führen den Wechsel der Valenz beim gleichen Element auf einen Wechsel der äußeren Form des Atoms zurück, ohne etwa den gleichzeitigen Wechsel der Elektronenzahl zu bestreiten. Die von BRAGG aufgedeckte Struktur des Diamanten stehe in bestem Einklang damit, daß die Kohlenstoffatome auch an sich tetraederförmige Struktur besitzen, wie ihre Valenzrichtungen nach den Tetraederecken hingehen. Es wäre nun denkbar, daß die Valenz selbst sich mit der Formstruktur der Atome ändert, und das mag der Fall sein bei Elementen wie Thallium, Kupfer, Mangan, „polymorphen Atomen", deren einzelne Valenzstufen wesentlich andere Eigenschaften besitzen, während beim Kohlenstoff, Stickstoff und Chlor ein so starker Wechsel der Eigenschaften bei den Verbindungen verschiedener Valenzstufen nicht eintritt; daher behalten letztere ihre Form wohl bei. Die WERNERschen Komplexe, bei denen eine äußere Form nachgewiesen wurde, sind gewissermaßen den Atomen vergleichbar, diejenigen neutraler Natur, wie $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$, können mit Gasatomen verglichen werden.

[2]) Ann. **169**, 66 (1873). — [3]) Z. phys. Ch. **39**, 304 (1902), „Über den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre". Samml. chemischer und chemisch-technischer Vorträge **7**, 189 (1902).

dreifache Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen, sondern jedes sendet zwei unbetätigte Valenzen in den Raum. Es ist also als $\overset{|}{\underset{|}{C}}H - \overset{|}{\underset{|}{C}}H$ zu schreiben und nicht als $CH \equiv CH$ Die bei hoher Temperatur erfolgende Spaltung des Äthans in Acetylen und Wasserstoff stellt einen analogen Vorgang dar, wie die Spaltung des Ammoniumchlorides in Ammoniak und Chlorwasserstoff Für die Richtigkeit seiner Anschauung scheint ihm beweisend, daß das Acetylen gerade bei hohen Temperaturen beständig ist, während es als Körper mit dreifacher Bindung hier am leichtesten zerfallen sollte. In diesem Sinne haben dann auch Körper wie HgCl, NO_2, WCl_5 unbetätigte Valenzen, nicht etwa eine geringere Wertigkeit ihrer Zentralatome, die Wertigkeit ist nach ihm ja überhaupt konstant.

Während also W. Hinrichsen eigentlich den Valenzwechsel leugnet, verficht ihn J. Billitzer[1]) allerdings mit sehr anfechtbaren Gründen und für Fälle, in denen wir ihn jetzt nicht annehmen, sondern von „doppelter Bindung" sprechen Er glaubt, daß der Kohlenstoff, welcher bei niederen Temperaturen vierwertig ist, bei höheren unbedingt als zweiwertig angesehen werden muß; denn der Zerfall des Kohlendioxyds in Kohlenmonoxyd oder derjenige des Äthans in Acetylen führt bei denjenigen Temperaturen, bei denen er erfolgt, insofern nicht zu ungesättigten Verbindungen, als ja eben CO bzw. C_2H_2 hier nicht mehr additionsfähig sind, was doch das Kriterium für die Art der Sättigung abgibt. Dagegen sind diese Körper bei niederen Temperaturen wirklich ungesättigt, da sie addieren. Möglicherweise ist bei ganz hohen Temperaturen sogar CH existenzfähig (einwertigen Kohlenstoff enthaltend), das erst bei nicht so hohen sich unter Auftreten zweiwertigen Kohlenstoffs zu CH – CH (Acetylen) polymerisiert. Dies CH – CH wird jedoch bei niederen Temperaturen zu $CH \equiv CH$, somit dann ungesättigt. Dabei erfolgt der Übergang in die andere Valenzstufe nicht sprungweise, denn innerhalb eines weiten Temperaturintervalls sind z. B. CO und CO_2 nebeneinander existenzfähig, hier kommt also der Kohlenstoff in den beiden Valenzstufen, die jede für sich eine gesättigte darstellen, gleichzeitig vor. Das Auftreten in einer Valenzstufe stellt jeweils einen Extremfall eines solchen Gleichgewichtes dar Ob die Unterschreitung des Bezirkes zweiwertiger Valenz des Kohlenstoffs beim Abkühlen durch Ungesättigtbleiben der hinzutretenden freien Valenzen sich vollzieht, wie Hinrichsen dies annimmt ($H\overset{|}{\underset{|}{C}} - \overset{|}{\underset{|}{C}}H$), oder unter gegenseitiger Bindung ($CH \equiv CH$), ist nach Billitzer nicht sicher zu entscheiden Hinrichsens Annahme würde das Auftreten isomerer Verbindungen wie $H\overset{H}{\underset{H}{C}} - \overset{|}{\underset{H}{C}}H$ oder $H\overset{|}{\underset{H}{C}} - \overset{|}{\underset{|}{C}}H$ nicht ausgeschlossen erscheinen lassen.

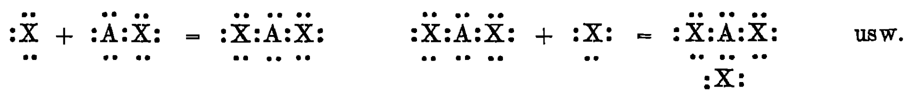
Gegen die Auffassung Hinrichsens spricht aber nach Billitzer die Tatsache, daß die Bildungswärme beim Zutritt von $C\equiv$ eine andere ist als diejenige beim Zutritt von C –; wäre nun Acetylen HC – CH, so sollte diejenige Bildungswärme auftreten, die bei einwertiger Bindung beobachtet wird, was nicht der Fall ist. Dieser Schluß Billitzers ist jedoch wohl nicht bündig, denn die einwertige Bindung im H_3C – muß doch nicht gleiche Affinitätsbeträge beanspruchen wie diejenige im $H\overset{|}{\underset{|}{C}}$—

Der erste, der für den Valenzwechsel der zweiten Kategorie (vgl. S. 207) den elektrochemischen Charakter der Komponenten verantwortlich gemacht hat, war der Anhänger der Berzeliusschen Lehre Blomstrand[2]). Ein überwiegend positives oder negatives Element ist, wie er zeigt, um so ausgesprochener positiv

[1]) Monatsh. 25, 745 (1904) — [2]) Chemie der Jetztzeit 217, 243. Heidelberg 1869

oder negativ, je niedriger die Valenzstufe ist, in der es auftritt. So ist der zweiwertige Schwefel so stark negativ, daß er den positiven Wasserstoff zu binden vermag, den negativen Sauerstoff aber nicht; dagegen vermag er Sauerstoff zu binden, wenn sich seine Wertigkeit erhöht; es entstehen dann die Verbindungen SO_2 bzw. SO_3.

§ 61. Elektronentheorie des Valenzwechsels. Es ist hier zuerst wieder darauf aufmerksam zu machen, daß der Valenzwechsel bei den drei Arten der Valenz, der Elektrovalenz, der unpolaren Valenz und der Feldvalenz, durchaus verschiedenen Charakter hat. Für die unpolare Valenz wurde gezeigt (S. 120, 125 u. a.), daß, wenn der Bruttoformel nach auch eine Verschiebung des Atomverhältnisses in der Verbindung besteht, ein Elektronenverlust oder -gewinn nicht vorzuliegen braucht. So ist nach S. 121 die Elektronenvalenz des Stickstoffs in den drei Oxyden N_2O_3, N_2O_4 und N_2O_5 durchaus die gleiche, es liegen überall Oktetts vor. Es handelt sich beim Fortschreiten in dieser Verbindungsreihe nur um eine Art von Kettenverlängerung oder Anbau, wie etwa bei den Kohlenwasserstoffreihen. Andere Fälle des Valenzwechsels bei unpolaren Verbindungen beruhen auf der verschiedenartigen Gruppierung der Oktetts. Je nachdem, ob sich diese mit Flächen, Kanten oder gar Ecken aneinanderlagern, kann die Zahl der verbindbaren Komponenten verschieden werden. Meist jedoch wird der Valenzwechsel auf die Tatsache zurückzuführen sein, daß die Oktetts selten alle verfügbaren Kanten oder Flächen mit anderen Atomen gemeinsam haben. „Kovalenz" besteht nur in den wenigsten Fällen allseitig, und es kann somit Valenzwechsel dadurch auftreten, daß ein „freies" Elektronenpaar eines Atoms ein anderes in Kovalenz kettet, z. B.



Hier tritt also gar kein Umbau von Elektronen bei der Veränderung der Bruttoformel ein; das Oktett ist in allen Fällen der erstrebte Endzustand.

Auch bei den Feldvalenzverbindungen ist ein ausgiebiger Elektronenumbau nicht notwendig, wenn sich die „Nebenvalenz" verändert, höchstens eine gewisse Verschiebung derselben zwecks Umformung der Felder, aber keine Änderung ihrer Quantenzahlen. Hier wird die jeweilige Valenzhöhe ausschließlich von der Form und Stärke der Felder abhängen, also von Eigenschaften, die den Komponenten spezifisch sind, und vom Schwingungszustand im Molekül und der Treffstatistik, also von Temperatur und Druck, abhängen.

Anders ist es beim Valenzwechsel der polaren Verbindungen, von dem zu reden hier einzig Sinn hat. Die Valenz der polaren Verbindungen betätigt sich durch Elektronenübergang von einem Atom aufs andere, und die Frage nach ihrem Wechsel wird also zur Frage, warum ein solcher Übergang bald mit größerer, bald mit geringerer Vollständigkeit verläuft. Diejenigen Beantwortungen dieser Frage, die der Wahrheit am meisten nahezukommen scheinen, liegen in zwei Richtungen:

1. Die Außenelektronen (Valenzelektronen) haben teilweise die Fähigkeit, sich ins Atominnere zurückzuziehen und dadurch ihre Austauschbarkeit zu verlieren.

2. Die Außenelektronen sind in verschiedenen Untergruppen angeordnet, von denen manche bei der Valenzbetätigung nach Umständen auch indifferent bleiben können.

Die erste Ansicht haben zuerst KOHLWEILER (1919) sowie LADENBURG (1920) geäußert, die zweite stammt von STRÖMHOLM (1920) und HUGGINS (1922)[1]).

§ 62. Valenzwechsel durch Elektronenübergang auf ein inneres Niveau. Über diesen Rückgang bestehen zwei Meinungen. Die eine (LADENBURG) nimmt eine Teilung des Valenzelektronenniveaus in eine Zwischen- und eine Außenschale an, die andere glaubt an ein Zurückfallen von Valenzelektronen auf eines der schon bestehenden inneren Niveaus.

Die Teilung des äußersten Elektronenniveaus hält R. LADENBURG[2]) schon deshalb für wahrscheinlich, weil in den langen Perioden die Wertigkeit nicht mit der Zahl der aufgenommenen Elektronen ansteigt. Diese Schalen enthalten ja nunmehr im Gegensatz zu denen der kurzen Perioden 18 Elektronen, und es sollten dann zur vollständigen Komplettierung z. B. die Glieder der Sauerstoffgruppe noch 12 Elektronen aufnehmen können, die der Halogenreihe deren 11; Wertigkeiten von dieser Höhe sind aber niemals beobachtet worden, sind auch nach den Berechnungen J. J. THOMSONS elektrostatisch unmöglich (vgl. S. 146); die höchste beobachtete Wertigkeit beträgt wohl 8. Die Annahme einer Achter- oder höchstens Zehnerschale bewährt sich also auch hier. Das Verbleiben der über diese Zahl hinaus vorhandenen Elektronen hat R. LADENBURG dadurch zu erklären versucht, daß er die Außenschale der Elemente der großen Perioden, soweit sie die Nebengruppen betreffen, in zwei Teile zerlegt; innerhalb der Hauptgruppe siedeln sich die Elektronen wie in den kurzen Perioden auf einer einfachen Achterschale an, die sich in der Eisengruppe sogar bis zu einer Zehnerschale[3]) ergänzt. Aber mit Beginn der Nebengruppen bildet sich dann eine Zwischenschale, die ihrerseits auch bis zur Besetzung mit acht Elektronen anwachsen kann. Mit Hilfe dieser Hypothese gelingt es, die Erscheinungen des Auftretens verschiedener Valenz gleichen Vorzeichens, übrigens auch der Farbigkeit sowie der magnetischen Verhältnisse glaubhaft zu erklären. Der Valenzwechsel soll dadurch entstehen, daß Elektronen von der Außenschale in die Zwischenschale abwandern, wodurch die Außenschale für die Aufnahme neuer Elektronen empfänglich wird. In der Tat zeigen gerade solche Elemente verschiedenartige Valenz gleichen Vorzeichens, bei denen nach ihrer Stellung im periodischen System Existenz von Zwischenschalen angenommen werden kann. Die Elektronen dieser Zwischenschalen sind aber nicht so fest gebunden wie die der innersten Schalen, sondern beteiligen sich noch an den chemischen Umwandlungen des Atoms. Sie vermögen auch, Sprünge von der Zwischen-

[1]) Eine ältere, schlecht begründete Elektronentheorie des Valenzwechsels von WILLIAM C ARSEM, J. Am Soc 37, 2611 (1915), dürfte kaum wieder Bedeutung gewinnen und sei daher hier nur erwähnt.

[2]) Naturw. 8, 5 (1920); Z Elektroch. 26, 269 (1920).

[3]) Die Lagerung der zehn Elektronen wird etwa auf den Mittelpunkten der Flächen eines Würfels und den Ecken eines diesem eingeschriebenen Tetraeders gedacht Atommodelle, welche die Anlagerung der Elektronen einer einzigen Schale auf mehreren Ringen gestatten, hatten schon vorher z. B L. VEGARD, Verh. phys. Ges 19, 344 (1917), sowie A E. LACOMBLÉ, Z. phys Ch. 93, 257 (1919), gegeben.

auf die Außenschale des Atoms auszuführen, was mit Lichtemission verbunden ist, und so sind die Verbindungen solcher Atome auch meistens gefärbt, soweit nicht alle Elektronen der Zwischenschale bei Verbindungsbildung aus der Schale ausscheiden. Es steht dies in Einklang damit, daß die Elemente, welche farbige Verbindungen bilden, aufeinanderfolgende Atomnummern besitzen. Diese Verbindungen sind es nun, die paramagnetischen Charakter zeigen, so daß auch diese Eigenschaft mit der Elektronenanordnung in Verbindung zu bringen ist. Valenz, Farbigkeit und Paramagnetismus stehen in Abhängigkeit voneinander.

Im Gegensatz zu LADENBURG nimmt J. J. THOMSON[1]) an, daß das Zurückgehen der Elektronen ins Atominnere beim Valenzwechsel nicht durch eine Teilung des äußersten Niveaus erfolgt, also nicht dadurch, daß ein tieferes Niveau der Außenschale entsteht, sondern durch ein Zurücksinken der Elektronen in eines der schon vorher vorhandenen Innenniveaus, einen Übergang auf eine innere Quantenbahn. Er nimmt die Existenz „tautomerer“ Elektronenlagerungen der Elemente an, welche mit geringem Energieaufwand ineinander überführbar sind. Geht ein positives Element aus einem höherwertigen Zustande in einen niederwertigen über, so geschieht dies nach THOMSON dadurch, daß eine oder mehrere der inneren Elektronenschalen mehr als die normale Elektronenzahl 8 erhält. So ist die Elektronenverteilung auf den Ringen des Titans beim vierwertigen 1, 8, 8, 4, beim dreiwertigen 2, 9, 8, 3, beim zweiwertigen 2, 10, 8, 2 Analog werden die Besetzungen der Elektronenschalen einiger anderer Elemente mit wechselnder Valenz wie folgt vermutet:

V^{V}	2	8	8	5	Mn^{VII}	2	8	8	7	Cu^{II}	2	14	11	2
V^{IV}	2	9	8	4	Mn^{IV}	2	11	8	4	Cu^{I}	2	14	12	1
V^{III}	2	10	8	3	Mn^{III}	2	12	8	3	usw.				
V^{II}	2	10	9	2	Mn^{II}	2	12	9	2					

Solcher Wertigkeitswechsel tritt besonders bei Elementen der „homologen Gruppen“ auf, d. h. bei solchen wie Fe, Ni, Co oder den Platinmetallen, sowie in der Nachbarschaft dieser Gruppen (Cr, V, Mo, W usw.), also bei denjenigen Elementen, die sich in ihrer Außenschale ähneln, dagegen im inneren Teil durch Vorhandensein verschiedenartiger Lücken im Elektronengebäude unterscheiden.

THOMSONS Erklärung, im Prinzip einleuchtend, krankt daran, daß er schon für das L-Niveau die Möglichkeit einer Besetzung mit mehr als acht Elektronen für möglich hält, während er in den langen Perioden immer noch Niveaus von acht Elektronen als Höchstmaß ansieht, anstatt hier eine größere Anzahl zuzulassen. Diese Schwäche der Theorie beseitigt BEDREAG[2]) wenigstens zum Teil, indem er erst vom M-Niveau ab mehr als acht Elektronen zuläßt, hier aber eine stärkere Besiedelung als etwas Normales gelten läßt. Zurücktreten der Elektronen geschieht hier vom äußersten auf das zweitäußerste Niveau, nicht auf ein noch tiefer liegendes. Auch wird die Elektronenlage auf Nebenquantenbahnen der einzelnen Schalen bereits berücksichtigt. Das Mangan mit seinen 25 Elektronen zeigt z. B. nach BEDREAG in seinen verschiedenen Wertigkeitsstufen folgende Elektronenanordnung;

[1]) J. Franklin Inst. 196, 20 (1923). — [2]) C. r. 180, 653 (1925).

	Energieniveau K	L_1	L_2	M_1	M_2	M_3	N_1	N_2
Mn^{+7}	2	4	4	4	4	–	4	3
Mn^{+6}	2	4	4	4	4	1	4	2
Mn^{+4}	2	4	4	4	4	3	4	–
Mn^{+3}	2	4	4	4	4	4	2	1
Mn^{+2}	2	4	4	5	4	4	2	3
Mn^{0}	2	4	4	4	4	–	4	3

Die „Valenzelektronen liegen rechts von den vertikalen Strichen. Ähnlich sind die Verhaltnisse für Schwefel und fur Chlor, wo aber, wie LADENBURG dies verlangt, die Elektronen im äußersten Energieniveau verbleiben, jedoch eine andere Ellipse besiedeln.

	K	L_1	L_2	M_1	M_2
S^{+6} . .	2	4	4	4	2
S^{+4} . . .	2	4	4	2	4
S^{+2}	2	4	4	4	2
S^{-2}	2	4	4	4	4
S^{0}	2	4	4	4	2

	K	L_1	L_2	M_1	M_2	M_3
Cl^{+7} ..	2	4	4	4	3	–
Cl^{+5}	2	4	4	2	4	1
Cl^{+4} . .	2	4	4	3	4	–
Cl^{+3} . .	2	4	4	4	3	–
Cl^{+1} ..	2	4	4	2	4	1
Cl^{0}	2	4	4	4	3	–
Cl^{-1} .	2	4	4	4	4	–

Einen Beweis für diese Elektronenanordnungen sieht BEDREAG in den magnetischen Eigenschaften der Körper, die nach der Theorie von WEISS u. a. gleich sind, wenn auf dem M-Niveau die gleiche Anzahl von Elektronen vorhanden ist, z. B. für Mn^{+4} und Cr^{+3} 4, 4, 3, ferner für Mn^{+2} und Fe^{+3} 5, 4, 4, usw. Ein weiterer, hier nicht naher zu erlauternder Beweis folgt aus den Eigenschaften der Lichtabsorption.

Daß der Valenzwechsel auf dem Zurücktreten von Elektronen ins Atominnere beruht, hatte eigentlich schon E. KOHLWEILER[1]) ausgesprochen. Im Näheren sind jedoch seine Ausführungen infolge der absonderlichen Vorstellungen, die er sich vom Atombau macht (vgl. S. 108), noch unzutreffender wie diejenigen THOMSONS. Er deutet den Valenzwechsel als Übergang von Elektronen vom „äußeren Elektronensystem" auf den „inneren Elektronenring" (vgl. Fig 23 des Zinnmodells, S 108). Beim Valenzwechsel bleibe ja das Atom als solches unverändert, es bleiben also auch die positiven Elementarquanten, die seine chemische Natur hauptsächlich bedingen, unverändert Es stehen nun den nicht zu „neutralen Systemen" verbundenen positiven Quanten negative Elektronen derart im inneren Ringe gegenuber, daß sie ein „Valenzsystem" bilden; die jeweilige Wertigkeit hangt von der Zahl dieser Valenzsysteme ab. Rucken Elektronen vom inneren auf den außeren Ring, so werden die betreffenden Valenzsysteme gestört und die Wertigkeit vermindert sich um die Zahl der hinausgeschobenen Elektronen. Nach Betätigung der Wertigkeit enthält das System keine freien Valenzsysteme mehr, wenn die Atome nach ihrer „Maxivalenz" (so nennt KOHLWEILER, sprachlich sehr anfechtbar, die Maximalvalenz) fungiert haben Die Verbindung enthält dann nur positive und negative „Gruppen". Die Zahl der wirkenden Valenzsysteme kann aber auch geringer sein als die der uberhaupt vorhandenen, wodurch die niederen Wertigkeitsstufen entstehen

Wechsel der Valenz ist um so leichter moglich, je mehr freie „Valenzsysteme" die Elemente besitzen. In diesem Sinne zeigen auch wirklich die Elemente mit hochsten Valenzzahlen auch

[1]) Z. phys. Ch. 92, 685 (1919), 93, 1 (1919)

die meisten Valenzstufen. Dies ist aber eigentlich selbstverständlich; denn wenn die Maximalvalenz an sich schon niedrig ist, so ist die Möglichkeit ihrer Unterschreitung natürlich geringer, als wenn sie hoch ist.

Daß die Valenz sich bei Wechsel meist um zwei Einheiten ändert, führt KOHLWEILER darauf zurück, daß auch die Valenzsysteme zu zweien zusammenhängen, wie er das aus Betrachtungen über die radioaktiven Elemente auch für die positiven Ladungen des Kernes geschlossen hatte. Es wird also auch der Verlust der Kompensationselektronen der positiven Partikeln der mittleren Zone, der von ihm als Ursache des Valenzwechsels betrachtet wurde, leicht ein paarweiser sein können

Der Valenzwechsel nach paarer Valenzzahl herrscht übrigens ausschließlich bei denjenigen Elementen, die J. D MAIN SMITH[1]) den Hauptgruppen des periodischen Systems zuerteilt. Bei den Elementen seines „abgekürzten Systems"

H						(H)	He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	A
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	J	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	B	Nt

kommt ein anderer als paarer Wechsel überhaupt nicht vor. Die scheinbaren Ausnahmen beim Indium und Gallium erklären sich daraus, daß eine zweiwertige Stufe dieser Metalle nicht existiert. Eine Verbindung wie $GaCl_2$ erklärt sich vielmehr wohl als $Ga(GaCl_4)$.

§ 63. Valenzwechsel infolge von Gruppenbildung der Valenzelektronen. Daß die Valenzelektronenhülle aus Gruppen mehrerer zusammengehöriger Elektronen besteht, schließt D. STRÖMHOLM[2]) daraus, daß beim Valenzwechsel, wenigstens von Verbindungen negativer mit negativen Elementen fast stets eine Änderung um zwei Valenzeinheiten sich vollzieht (SO_2, SO_3; P_2O_3, P_2O_5 u. a m.). Wenn in einigen Fällen, beim Chlor oder beim Stickstoff, auch Zwischenstufen bei einstufigem Valenzwechsel gebildet werden, so sind diese wenigstens keine Säurebildner, also nach STRÖMHOLM gewissermaßen anormal. Die Abgeschlossenheit einer Zweiergruppe schließt er auch aus dem neutralen Charakter des Heliumatoms, sowie aus der Existenz des Wasserstoffmoleküls. Die Oktetts entstehen aus vier solchen Zweiergruppen, die die Ecken eines Tetraeders besetzen Die Valenzbetätigung besteht also darin, daß einzelne oder alle dieser Elektronenpaare in Funktion treten. Bei positiven Elementen können zwar alle möglichen Valenzstufen auftreten, doch sind diese auch vielfach durch Lücken unterbrochen, was ebenfalls auf gruppenweises Zusammenhalten der Elektronen hinweist (Mn^{II}, Mn^{III}, Mn^{IV}, .. Mn^{VI}, Mn^{VII}, Cr^{III}, . . . Cr^{VI}).

Diese Schlüsse sind jedenfalls nicht zureichend, denn sie erklären nicht das Auftreten des einstufigen Valenzwechsels, und das Beispiel des Helium- und Wasserstoffmoleküls will nicht viel besagen, weil diese ja überhaupt nicht mehr als zwei Elektronen aufzunehmen vermögen. Die Arbeit ist nur durch ihre Grundidee bemerkenswert Größeren Wert konnten solche Spekulationen erst erhalten, als die Einteilung der Elektronen gleicher Quantenzahl in Untergruppen physikalisch besser begründet war.

[1]) J chem. Soc. 1927, 2034. — [2]) Z anorg Ch. 111, 237 (1920)

An dem Mangel solcher Begründung leidet auch noch eine Arbeit von MAURICE L. HUGGINS[1]), der das Vorkommen von Zweier- und Dreiergruppen von Elektronen im Atom zwar zu erklären sucht, jedoch nicht zwingend (vgl S. 195) Nach ihm entsteht der Valenzwechsel dadurch, daß durch das Zusammentreten der inneren Elektronen zu Zweier- und zu Dreiergruppen die Zahl der zur Verfugung bleibenden Außenelektronen verschieden wird. Als Beispiel diene die Elektronengruppierung im ein- und dreiwertigen Thallium sowie im zwei- und vierwertigen Blei:

Thallium:	(2 × 1) (8 × 3) (6 × 3) (8 × 2) (6 × 3) (3)
oder:	(2 × 1) (8 × 3) (6 × 3) (8 × 3) (6 × 2) (1)
Blei:	(2 × 1) (8 × 3) (6 × 3) (8 × 2) (6 × 3) (4)
oder:	(2 × 1) (8 × 3) (6 × 3) (8 × 3) (6 × 2) (2)

Derart wird für alle möglichen Valenzstufen verschiedenwertiger Elemente der Elektronenbau der Schalen dargestellt. Ob Elektronen nach innen gezogen werden können oder nicht, hängt großenteils von der Natur des mit dem Element verbundenen weiteren Bestandteils ab; so bewirkt Verbindung mit Sauerstoff haufig, z. B bei Chrom oder Mangan, ein Eindringen der Elektronen in die inneren Schalen. Es besteht jedoch ein Maximum von Elektronen, die bei Verbindung mit Fremdelementen in die inneren Schalen zurücktreten können. Dieses Maximum ergibt sich fur einige Elemente aus der folgenden Tabelle, in der die Zahlen der unter Bildung von Verbindungen verschiedener Wertigkeitsstufen uberhaupt einziehbaren Außenelektronen angegeben sind Man sieht, daß sie mit fortschreitender Atomnummer steigen.

Zahl der aus der Valenzschale in den Atomrumpf einziehbaren Elektronen

Ti	0	1	2?	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
V . . .	0	1	2	3	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Cr .	0	–	–	3	4	–	–	–	–	–	–	–	–
Mn . .	0	1	–	3	4	5	–	–	–	–	–	–	–
Fe . .	–	–	2	–	4	5	6	–	–	–	–	–	–
Co . .	–	–	–	–	–	5	6	7	–	–	–	–	–
Ni . . .	–	–	–	–	–	–	6	7	8	–	–	–	–
Cu	–	–	–	–	–	–	–	–	–	9	10	–	–
Zn .	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	10	–	–
Cd .	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	10	11	12?
Ge .	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	10	–	–

Die letzte Phase der Erkenntnisentwickelung des Valenzwechsels fuhrt dann dazu, die Valenzstufe zu den verschiedenen Quantenzustanden der Elektronen in der außersten Schale in Beziehung zu setzen. Dies hat zuerst W. A. WAHL[2]) versucht. Nicht alle „außeren" Elektronen mussen gleichzeitig als Valenzelektronen beansprucht werden; es hängt nach WAHL von der Anordnung und Form der Bahnen ab, ob ein außeres Elektron als Valenzelektron fungiert oder nicht. Dies wird fur Stickstoff, Kohlenstoff und Bor ausgeführt:

BOHR gibt für Stickstoff ein Modell mit zwei 1_1-quantigen, vier 2_1-quantigen und einer 2_2-quantigen Bahn an. Die letzten funf können sich als Bahnen von Valenzelektronen betatigen, tun dies aber nicht immer. WAHL halt nun eine Erklärung der verschiedenen Wertigkeiten des Stickstoffs fur moglich, wenn an Stelle der BOHRschen Annahme zwei 1_1-quantige, zwei 2_1-quantige und drei 2_2-quantige Bahnen angenommen werden, wofur auch andere Beobachtungen sprechen. In den Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs wurden dann die drei unter sich gleichen

[1]) J. phys. Chem 26, 601 (1922) – [2]) Z anorg Chem 146, 201 (1925).

Elektronen der 2_2-Bahn als Valenzelektronen in Anspruch genommen werden, beim fünfwertigen treten dann noch die beiden Elektronen der 2_1-Bahn hinzu, jedoch so, daß eines derselben denen der 2_2-Bahn gleichartig wird, während das andere eine Bahn einschlagt, die der des äußersten Valenzelektrons der Alkalimetalle gleicht. Es bestehen also im fünfwertigen Stickstoff zwei 1_1-quantige, vier 2_2-quantige und eine 3_1-quantige Bahn. Andere Wertigkeiten entstehen dadurch, daß bald die Elektronen der 2_1-Bahn, bald die der 2_2-Bahn als Valenzelektronen auftreten und daß sogar Übertritte von der 2_2-Bahn auf die 2_1-Bahn stattfinden.

Es muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß WAHL auffallenderweise den Unterschied zwischen positiver und negativer Wertigkeit nicht ausreichend berücksichtigt. Nach den THOMSON-KOSSELschen Anschauungen entsteht verschiedenartige Wertigkeit eines Elementes doch in vielen Fällen schon dadurch, daß das Atom seine äußere, unvollkommene Elektronenschale einmal durch Aufnahme zur vollkommenen ergänzt, ein andermal durch Abgabe vollig verliert. Davon ist bei WAHL nicht die Rede. Elektronen sind für ihn „Valenzelektronen" oder sie sind es nicht. Daß Stickstoff dreiwertig sein kann, weil seine Elektronenhulle durch die Zahl drei zu einer Achterhülle ergänzt werden kann, bringt er gar nicht zur Sprache. Ebenso ist es bedenklich, die Elektronenverteilung vom elementaren Atom ohne weiteres auf die Verbindung zu ubertragen. Gerade die Valenzelektronen erleiden doch bei der Verbindungsbildung eine Bahnveranderung, die nicht unbeachtet bleiben darf. Es seien immerhin hier tabellarisch die Bahnanordnungen mitgeteilt, die er im Stickstoff-, Kohlenstoff- und Boratom bei deren versch Wertigkeitsstufen fur wahrscheinlich hält.

I Stickstoff (7 Elektronen)

Wertigkeit	Art der Verbindung	Zahl und Art der Elektronenbahnen[1])			
5	einwertiges Kation	$2\,I_1$	–	$\mathbf{4\,II_2}$ –	$1\,III_1$
5	dimolekularer Neutralkorper	$2\,I_1$	$\mathbf{1\,II_1}$	$\mathbf{4\,II_2}$	–
4	Neutralkörper	$2\,I_1$	$1\,II_1$	$\mathbf{4\,II_2}$ –	–
3	Neutralkorper	$2\,I_1$	$2\,II_1$	$\mathbf{3\,II_2}$ –	–
3	einwertiges Anion	$2\,I_1$	$\mathbf{2\,II_1}$	$3\,II_2+1\,II_2$	–
2	Neutralkörper	$2\,I_1$	$3\,II_1$	$\mathbf{2\,II_2}$	–

II. Kohlenstoff (6 Elektronen)

Wertigkeit	Art der Verbindung	Elektronenbahnen			
5	Aliphatischer C	$2\,I_1$	–	$\mathbf{4\,II_2}$ –	–
5	Triphenylmethyl-C	$2\,I_1$	$1\,II_1$	$\mathbf{3\,II_2}$	–
5	Triphenylmethyl-Kation-C	$2\,I_1$	–	$\mathbf{3\,II_2}$	$1\,III_1$
5	Triphenylmethyl-Anion-C	$2\,I_1$	$1\,II_1$	$\mathbf{3\,II_2}+1\,II_2$	–

III Bor (5 Elektronen)

Wertigkeit	Art der Verbindung	Elektronenbahnen			
3	Neutralkorper	$2\,I_1$	–	$\mathbf{3\,II_2}$	–
5 (koordinativ 4)	Anion	$2\,I_1$	–	$\mathbf{3\,II_2+1\,II_2}$	–
3	Kation	$2\,I_1$	–	$\mathbf{2\,II_2+2\,II_2}$	$1\,III_2$

[1]) Die Valenzelektronen sind fett gedruckt.

Erfolgreicher verfochten H. GRIMM und A. SOMMERFELD[1]) den WAHLschen Gedanken, daß das Vorkommen verschiedener Valenz beim gleichen Element mit der Strukturierung der Elektronenschalen in Untergruppen zusammenhängt. Sie konnten dabei über die BOHRschen Mutmaßungen der Strukturierung hinweggehen und sich der besser begründeten und genauer präzisierten Anordnung von MAIN SMITH[2]) und E. C. STONER[3]) bedienen. Nach diesen spielen in den Elektronenschalen neben den bekannten, geschlossenen Kombinationen mit 8 und 18 Elektronen, auch Untergruppen mit 2, 4 und 6 Elektronen innerhalb dieser größeren Gebilde eine Rolle. Es fragt sich nun, ob diese Zweier- und Viererschalen in ähnlicher Weise eine Bedeutung für die Valenz haben können, wie die Achter- usw. Schalen nach KOSSEL oder LEWIS. GRIMM und SOMMERFELD glauben diese Frage bejahen und den Valenzwechsel darauf zurückführen zu können, daß eben diese Unterschalen aufgefüllt sein können oder nicht. Bei den Elementen, die 1 bis 5 Stellen vor einem Edelgas stehen, ergibt sich, wie eine ausführliche Tabelle zeigt, ein deutlicher Zusammenhang der Valenz mit den STONERschen Elektronenverteilungszahlen. So besitzt z. B. nach STONER das Blei auf dem äußersten Niveau zwei Paare von je zwei Elektronen. Im $PbCl_2$ ist nun eines dieser Paare abgelöst, im $PbCl_4$ auch das zweite. Ferner zeigt das Chlor z. B in den Verbindungen KOCl, KOClO, $KOClO_2$, $KOClO_3$ die Valenzzahlen 1, 3, 5, 7 und tritt außerdem in KCl als Cl^- auf. Das Chloratom hat nun nach STONER in seinem äußeren Niveau eine Untergruppe von drei, und zwei weitere von je zwei Elektronen, die der Reihe nach im 3-, 5- und 7wertigen Chlor beansprucht werden, während im Cl^- mit der Valenzzahl −1 eine noch zur Verfügung stehende, bisher unbesetzte Bahn mit einem Elektron besetzt wird. Jedoch geben die STONERschen Elektronenzahlen keine Rechenschaft über die Existenz des positiv einwertigen Chlors, wie es z. B. im KOCl, Cl—Cl oder ClJ vorliegt. Valenzstufen, welche außerdem in dem STONERschen System nicht zum Ausdruck kommen, betreffen nur wenige Substanzen von zum Teil sehr ungesättigtem Charakter, wie ClO_2 mit vierwertigem Chlor oder $C(C_6H_5)_3$ mit dreiwertigem Kohlenstoff. Andererseits tritt eine Reihe von Valenzstufen, die sich nach dem STONERschen System wohl erwarten ließen, in Wahrheit nicht auf, so bei den Elementen Fluor, Sauerstoff, Bor, Aluminium und Gallium.

Die Bedeutung einer Elektronzweierschale als zusammengehöriges Ganzes läßt sich besonders gut bei den Elementen der Nebenreihen erkennen, bei denen Valenzelektronenzahl und Zahl der Außenelektronen im Atomrest gleich sind:

Valenzzahl									
m			1	2	3	4	5	6	7
m−2		−2	−1	0	1	2	3	4	5
		Ni	Cu	Zn	Ga*	Ge	As	Se	Br*
			Ag	Cd	In*	Sn	Sb	Te	I
			Au	Hg	Tl	Pb	Bi		

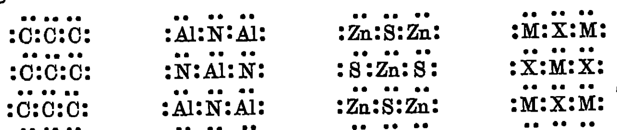
Sie zeigen nämlich gemäß der vorstehenden Tabelle neben der Maximalvalenzzahl m (der höchsten Wertigkeit gegen Sauerstoff, die, soweit es sich bei der chemi-

[1]) Z. Phys. 36, 36 (1926). — [2]) J. Soc. chem. Ind 43, 323 (1924). — [3]) Phil Mag (6) 48, 719 (1924).

schen Bindung um Elektronenablosung handelt, zu Ionen mit 18 Außenelektronen führt) stets auch eine um zwei verringerte Valenzzahl m−2. Eine Ausnahme bildet das Gallium[1]), bei dem statt der Valenzstufen 1 und 3 die Stufen 2 und 3 auftreten. Beim Brom kennt man den siebenwertigen Zustand nicht und das Indium tritt außer ein- und drei- auch noch zweiwertig auf.

Hier, wie auch bei anderen Elementen ist die Valenzstufe m−2 sogar stabiler als die „normale“ Stufe m. Man darf dies nicht so deuten, daß Anordnungen mit 20 Außenelektronen in ihrer Wirkung denen mit 18 Elektronen nahekommen. Vielmehr hat sich über der stabilen Schale mit 18 Außenelektronen die Heliumkonfiguration mit 2 Außenelektronen ausgebildet, wie aus spektroskopischen Tatsachen erkannt werden kann.

Die Bedeutung von Elektronenviererschalen als abgeschlossenem Ganzen, die nach Stoner ebenfalls auftreten sollen, laßt sich aus chemischen Tatsachen nicht ersehen; jedoch glauben Grimm und Sommerfeld durch Betrachtungen uber den Kristallgittertypus und den Aggregatzustand zeigen zu konnen, daß auch dieser Elektronenanordnung eine besondere Rolle zukommt. So kristallisieren alle Elemente, welche vier Stellen vor einem Edelgas stehen (C, Si, Ge, Sn, Pb) im Diamantgitter, d. h. in einem solchen, in dem jedes Atom tetraedrisch von vier anderen Atomen umgeben ist. Dagegen kristallisieren die anderen Elemente der vierten Gruppe, die keine Viererschale besitzen sollen (Ti, Zr, Ce, Hf, Th), in anderer Weise, namlich in dichtester Kugelpackung. Ein ähnlicher Zusammenhang zwischen Viererschale und Gittertypus findet sich auch in binaren Verbindungen der kurzen Perioden. Solche können u. a. im Diamant- oder im Wurtzitgitter kristallisieren. Sie sind, wenn nichtpolar, feste, diamantartige Stoffe, wenn die Summe der Außenelektronen acht beträgt, dagegen Gase, wenn die Elektronenzahl Acht überschritten wird. Es steht dies damit im Zusammenhang, daß nur im Kristall im Durchschnitt auf jedes Atom vier Außenelektronen entfallen. „Tetraederbindung“ liegt nach Grimm und Sommerfeld nicht nur beim Diamant selbst, sondern auch bei Verbindungen wie AlN, ZnS, allgemein MX vor:



Gegen diese Beweisfuhrung uber die Bedeutung der Viererschalen im Kristall und für die Valenz erhebt jedoch W. Hume-Rothery[2]) beachtenswerte Einwände. Wenn auch beim Diamant angenommen werden kann, daß die Valenz und die raumliche Anordnung der Atome in engstem Zusammenhange miteinander stehen (Tetraederkonfiguration), so ist ein solcher Zusammenhang bei Si, Ge, Sn und Pb nicht notwendig gegeben. Schon die völlig veränderten physikalischen Eigenschaften z. B. des Zinns gegenuber dem Diamant zeigen, daß die Konfigurationen der Elektronen bei den Elementen verschieden liegen, trotz Gleichheit der Elektronenzahl in der außeren Schale. Die Ähnlichkeit der Gitterstruktur kann daher nicht als Beweis gleicher Elektronenanordnung herangezogen werden. Es zeigen ja übrigens auch Kupfer, Silber und Gold flächenzentrierte kubische Gitter ebenso wie Titan, Zirkon usw., auch wie Calcium, ja selbst wie das nullwertige Argon, obgleich die Wertigkeit doch sicher eine andere ist. Man kann daher unmoglich aus gleicher Gitteranordnung auf gleiche Elektronenkonfiguration schließen, nicht einmal auf Bruttogleichheit der Gesamtschale, viel weniger auf Gleichheit der Einzelheiten ihrer Feinstruktur.

[1]) Phil. Mag. (7) 3, 301 (1927). – [2]) Vgl. jedoch Main Smith, S. 215.

Gegen die Auffassung von GRIMM und SOMMERFELD über die Zusammenhänge zwischen Valenz und Struktur der binären Verbindungen wie BN, AlN, CSi oder BeO macht HUME-ROTHERY auch geltend, daß der unpolare Charakter dieser Verbindungen nicht erwiesen sei. V. M. GOLDSCHMIDT[1]) sowie O. HASSEL[2]) haben übrigens nachgewiesen, daß das Bornitrid der Kristallart nach nicht mit dem Diamant, sondern mit dem Graphit übereinstimmt.

Noch weiter geführt wird schließlich der Gedanke, die Ursache des Valenzwechsels auf eine weitere Strukturierung der Elektronenschalen zurückzuführen, von R. SAMUEL und E. MARKOWICZ[3]). Bei den Elementen Scandium bis Nickel nehmen sie für die 3_3-Untergruppe eine Feinteilung gemäß untenstehender Tabelle an und je nach der Beanspruchung der Strukturteile sollen die Verbindungen verschiedener Wertigkeit dieser Elemente entstehen. Auf Grund des spektroskopischen Verhaltens hatte bereits F. HUND[4]) Besetzungszahlen der Elektronengruppen dieser Elemente angegeben, die SAMUEL und MARKOWICZ nunmehr auf Grund des chemischen Verhaltens weiter definieren. Sie zerlegen die 3_3-Elektronenuntergruppe in eine 3_{32}- und eine 3_{33}-Gruppe und stellen das folgende Gruppenschema auf, in dessen letzter Spalte die Wertigkeiten der Elemente derart wiedergegeben sind, daß die stabilsten durch fettesten Druck, die labilsten durch Kursivdruck bezeichnet sind.

	1_1	2_1	2_2	3_1	3_2	3_{32}	3_{33}	4_{11}	Wertigkeiten
21 Sc		10		2	6	1		2	*II?* III
22 Ti		10		2	6	1	1	2	*II* III **IV**
23 V		10		2	6	1	2	2	*II* III IV **V**
24 Cr		10		2	6	3	1	2	II **III** — — VI
25 Mn		10		2	6	3	2	2	II *III* IV — VI VII
26 Fe		10		2	6	4	2	2	II **III** — — *VI*
27 Co		10		2	6	4	3	2	II III
28 Ni		10		2	6	4	4	2	**II** — *IV*

Durch Inanspruchnahme der Elektronen der 4_{11}-Gruppe entstehen die zweiwertigen Ionen dieser acht Elemente. Die höherwertigen bilden sich, indem auch die Elektronen der 3_{33}- sowie 3_{32}-Gruppe abgelöst werden. Bis zum Mangan ist die vollständige Ablösbarkeit beider Untergruppen, daher die maximale Wertigkeit 7 möglich, vom Eisen ab ist die 3_{32}-Gruppe nur noch teilweise ablösbar, zerfällt also wohl ihrerseits noch weiter in Untergruppen. Beim Kobalt und Nickel ist überhaupt kein Elektron der 3_{32}-Gruppe ablösbar.

Die unverkennbare chemische Ähnlichkeit der Verbindungen dieser Metalle in zweiwertigem Zustande, welche besteht, obwohl die nunmehrige äußerste Untergruppe, die 3_{33}-Gruppe, verschiedene Elektronenzahlen aufweist, läßt vielleicht vermuten, daß nicht nur die Zahl der einzelnen Elektronen, sondern auch die der vollzähligen Elektronenuntergruppen den chemischen Charakter bedingt. In diesem Sinne führt Entfernung einer ganzen Untergruppe der verschiedenen Elemente der obigen Tabelle im wesentlichen zu in Farbe und Eigenschaften ähnlichen Verbindungen. Auch das paramagnetische Verhalten der Verbindungen steht mit der obigen Elektronengruppierung in Einklang und es kann somit gesagt

[1]) Norsk Geologisk Tidsskrift 1927, 258. — [2]) Ebendort 266. — [3]) Z. Phys. 38, 22 (1926). — [4]) Z. Phys. 33, 345; 34, 296 (1925).

werden, daß ohne den individualisierenden Faktor der Verteilung der 3_3-Elektronen in Untergruppen die Valenzverhaltnisse in Einklang mit dem chemischen Verhalten dieser Elemente nicht gedeutet werden konnen.

Schließlich haben Hans Lessheim und Rudolf Samuel[1]) auch fur andere Elemente auf Grund des chemischen Verhaltens die Strukturierung der äußeren Elektronenschalen durchgearbeitet, auf Grund deren sie zu den in den untenstehenden Tabellen wiedergegebenen Elektronenanordnungen gelangen. Für die Elemente 21 bis 28 folgt nunmehr eine etwas geänderte Gruppierung.

	1_{11}	2_{11}	2_{21}	2_{22}	Positive Valenzzahlen		1_{11} bis 2_{22}	3_{11}	3_{21}	3_{22}	Positive Valenzzahlen
3 Li	2	1	–	–	1	11 Na	10	1	–	–	1
4 Be	2	2	–	–	2	12 Mg	10	2	–	–	2
5 B	2	2	1	–	3	13 Al	10	2	1	–	3
6 C	2	2	2	–	2 4	14 Si	10	2	2	–	2 4
7 N	2	2	3		3 5	15 P	10	2	3		3 5
8 O	2	2	–	4	2 4	16 S	10	2	–	4	2 4 6
9 F	2	2	1	4	1	17 Cl	10	2	1	4	3 4 5 7
10 Ne	2	2	2	4		18 A	10	2	2	4	

Man sieht, daß die positiven Valenzzahlen den Elektronen einer, oder der Summe mehrerer Elektronenteiluntergruppen der äußersten, eventuell auch der zweitäußersten Schale entsprechen, wobei stets alle Elektronen einer Teiluntergruppe gleichzeitig wirksam werden. Bei den Elementen der drei ersten Spalten des periodischen Systems kennen wir nur die Maximalwertigkeit. Sie stimmt mit der Zahl der Außenelektronen überein. Bei den Elementen der späteren Spalten kennen wir verschiedene Wertigkeiten, die übereinstimmen mit der Elektronenzahl einzelner Teiluntergruppen der äußersten Schale oder mit der Elektronenzahl der Summe mehrerer solcher Teilgruppen. Ob die Annahme vierwertigen Sauerstoffs und zweiwertigen Siliciums wirklich zu Recht zu machen ist, mag dahingestellt bleiben. Daß beim Fluor nur die Wertigkeit 1 in Funktion tritt, wird auf die Kleinheit des Ionenradius dieses Elementes zuruckgeführt. Anomalien zeigen sich auch beim Stickstoff und Phosphor. Hier bestehen nicht nur Wertigkeiten, die sich durch Addition der Besetzungszahlen der ungeteilten Untergruppen errechnen lassen. Lessheim und Samuel nehmen daher an — und dies ist durch Symmetrieverhältnisse im Elektronenaufbau begründbar, — daß einzig bei diesen Elementen auch Teile einer Elektronenuntergruppe in Funktion treten konnen.

Die Valenzeigenschaften der späteren Elemente ergeben sich nach Lessheim und Samuel aus der folgenden Tabelle, die also eine weitere Differenzierung derjenigen von Stoner bzw. Main Smith darstellt und auf deren Begründung und Diskussion einzugehen hier aber zu weit führen wurde. Erwahnt sei nur, daß gewisse Unstimmigkeiten, wie das Auftreten zweiwertigen Kupfers, dadurch erklart werden, daß die unter der Valenzelektronenschale liegende Schale als noch unfest angenommen wird, so daß von ihr Elektronen auf die äußere springen konnen.

[1]) Fortschr. d. Physik u. phys. Chem 19, Heft 3 (1927).

	1_{11} bis 3_{22}	3_{32}	3_{33}	4_{11}	4_{21}	4_{22}	Positive Valenzzahlen
21 Sc	18	1	–	2	–	–	2? 3
22 Ti	18	2	–	2	–	–	2 3 4
23 V	18	3	–	2	–	–	2 3 4 5
24 Cr	18	5		1	–	–	2 3 6
25 Mn	18	5		2	–	–	2 3 4 6 7
26 Fe	18	–	6	2	–	–	2 3 6
27 Co	18	1	6	2	–	–	2 3
28 Ni	18	2	6	2	–	–	2 4
29 Cu	18	4	6	1	–	–	1 2
30 Zn	18	4	6	2	–	–	2
31 Ga	18	4	6	2	1	–	2 3
32 Ge	18	4	6	2	2	3	2 4
33 As	18	4	6	2	3		3 5
34 Se	18	4	6	2	–	4	4 6
35 Br	18	4	6	2	1	4	1 3 5
36 Kr	18	4	6	2	2	4	

	1_{11} bis 4_{22}	4_{32}	4_{33}	5_{11}	5_{21}	5_{22}	Positive Valenzzahlen
39 Y	36	1	–	2	–	–	3
40 Zr	36	2	–	2	–	–	4
41 Nb	36	4	–	1	–	–	2? 3 4 5
42 Mo	36	5		1	–	–	2 3 4 5 6
43 Ma	36	?		?	–	–	?
44 Ru	36	1	6	1	–	–	2 3 4 6 7 8
45 Rh	36	2	6	1	–	–	2 3
46 Pd	36	4	6	–	–	–	2 4
47 Ag	36	4	6	1	–	–	1
48 Cd	36	4	6	2	–	–	2
49 In	36	4	6	2	1	–	1 2 3
50 Sn	36	4	6	2	2	–	2 4
51 Sb	36	4	6	2	3		3 5
52 Te	36	4	6	2	–	4	4 6
53 J	36	4	6	2	1	4	1 3 5 7
54 X	36	4	6	2	2	4	

	1_{11} bis 5_{22}	5_{32}	5_{33}	6_{11}	6_{21}	6_{22}	Positive Valenzzahlen
78 Pt	68	(2)	6	(2)	–	–	2 4
79 Au	68	4	6	1	–	–	1 3
80 Hg	68	4	6	2	–	–	1 2
81 Tl	68	4	6	2	1	–	1 3
82 Pb	68	4	6	2	2	–	2 4
83 Bi	68	4	6	2	3		3 5
84 Po	68	4	6	2	–	4	
85 –	68	4	6	2	1	4	
86 Em	68	4	6	2	2	4	

§ 64. **Dynamische und energetische Theorien des Valenzwechsels.** Während die zuletzt aufgeführten Theorien den Valenzwechsel auf die Elektronenanordnung im

statischen Atommodell zurückführen, gibt J. Beckenkamp[1]) eine solche, in der er hierfür eine bei unveränderter Elektronenmenge verschiedene *Orientierung* der Elektronen*bahnen* verantwortlich macht. Er stellt sich vor, daß in den Verbindungen die Elektronenbahnen in Oktaederebenen um den Kern liegen können, und daß sie bei ihrer Bewegung in diesen Ebenen *elektrodynamische* Wirkungen ausüben, die der Wirkung senkrecht auf den Ebenen stehender *magnetischer Achsen* entsprechen. Bei geeigneter Anordnung können diese Achsen *astatisch* werden und möglichst vollkommene Astasierung soll das Ziel der Elektronenordnung sein. Besitzt nun ein Element verschiedene Wertigkeiten, so sollen außer der oktaedrischen Astasierung noch andere möglich sein. In der Tat sind bei zahlreicheren Magnetstaben verschiedene Anordnungen für die Astasierung denkbar, welche Beckenkamp erörtert und z. B. für vier Valenzstufen des Eisens durchführt.

Eine noch größere Bedeutung für die Atomverkettung weist Beckenkamp den elektrischen Wirkungen zu, welche durch Schwingungen der von ihm „Uratome" genannten kleinsten Einzelpartikeln des *Kernes* entstehen sollen. Durch diese Schwingungen wird das Atom von einem tensoriellen Felde, von einer Anzahl ruhender Knotenpunkte umgeben, deren Schärfe mit der Entfernung vom Kernschwerpunkte abnimmt. Diese Knotenpunkte bestimmen in erster Linie die Anordnung der Atome im Kristall bzw. im Molekül, und die Koordinationspunkte der Wernerschen Theorie sollen ebenfalls in erster Linie Funktionen des Atomkerns sein, während die *Valenzen* Funktionen der elektrischen Kraftlinien zwischen den Elektronen und den zugehörigen Kernen darstellen.

Diese Theorie bedarf also für den Valenzwechsel keines Wechsels der Zahl der Außenelektronen. Es scheinen aber nach ihr bald mehr, bald weniger Valenzen möglich zu werden, als in Wirklichkeit auftreten.

Eine *energetische* Erklärung dafür, daß beim Valenzwechsel nicht alle möglichen Valenzstufen auftreten, gibt schließlich J. Langmuir[2]). Verbindungsbildung eines Metalls erfolgt einerseits unter Energie*aufwand*, der zur Trennung der Metallatome und zur Loslösung von Elektronen notwendig ist, andererseits unter Energie*entwickelung*, die durch die Verbindung des elektronegativen Elementes mit den aus dem Metall freigewordenen Elektronen entsteht. Der positive Energiefaktor ist nun zwar größer, wenn ein Metall mit höherer Wertigkeit in Lösung geht, als mit niederer, aber auch der negative wächst dabei, denn die Abtrennung der Elektronen aus dem Metall wird um so schwieriger, je mehr ihm schon entnommen sind, eine Tatsache, auf die übrigens schon frühere Autoren hingewiesen haben. Wollte etwa ein Element wie Mangan sieben positive Wertigkeiten annehmen, so müßte es sieben Elektronen abgeben. Hierbei mußten allzu große elektrostatische Kräfte ins Spiel treten. Es kann daher nur weniger Elektronen abgeben und deren Menge hängt von der Natur des in die Verbindung eintretenden Elementes ab, das diese Elektronen aufnehmen muß. Es sind also *zwei* Faktoren für die Bildung von Valenzstufen zu berücksichtigen. Daher kommt es, daß sich zuweilen einwertige Ionen *nicht* bilden, weil die Energie, die bei der Verbindung *eines* Elektrons mit

[1]) Z. anorg. Ch. **130**, 69 (1923); vgl. hierzu auch Z. Phys. **45**, 369 (1927). — [2]) J. Am. Soc. **41**, 877 (1919).

dem Nichtmetall auftritt, nicht ausreicht, um die Metallatome voneinander zu trennen (die Verdampfungswärmen der Metalle sind ja sehr hoch). Hoherwertige konnen aber dann entstehen. Andererseits bilden sich zuweilen hochwertige Ionen, z. B. vierwertige, nicht, weil die zur Abtrennung von vier Elektronen notige Energie, die ja mehr als das Vierfache der zur Abtrennung eines Elektrons nötigen beträgt, durch die Verbindung der Elektronen mit dem Nichtmetall nicht geliefert werden kann.

Ebenso wie eine sehr hohe Elektronenzahl, wie wir sie bei den Elementen von hoher Atomnummer haben, deren volligen Abbau zur Schale des Edelgases erschwert, weil dieser mit großen elektrostatischen Widerständen verbunden sein mußte, so leisten nach LANGMUIR auch diese zahlreichen Elektronen einem weiteren Anbau von Elektronen Widerstand, so daß etwa Chrom oder Mangan nicht die elektronegativen Eigenschaften des Schwefels oder Chlors besitzen.

ZEHNTES KAPITEL

Die Natur der Molekülvalenz I

Ältere Anschauungen und Elektronen-Verkettungstheorie

Der Begriff der „Verbindungen hoherer Ordnung" war von KEKULÉ geschaffen worden (vgl S. 25). Er verstand darunter solche, die aus mehreren Komponenten bestehen, deren jede fur sich ein Sonderdasein zu führen vermag, wie NH_4Cl aus NH_3 und HCl, oder PCl_5 aus PCl_3 und Cl_2. Bedenkt man, daß die Zahl der Verbindungen hoherer Ordnung bedeutend großer ist als die erster Ordnung, da nur wenige Einzelmoleküle unbefähigt sind, sich dem Zusammentritt mit weiteren Molekulen zu entziehen, so erhellt die große praktische Bedeutung der Molekulvalenz. Sie wird noch erhoht dadurch, daß sie bei Vorgangen mitspricht, die nicht immer als eigentlich chemische aufgefaßt werden, wie Kristallisation, Adsorption, Auflosung u. a. m. Ihr Studium war aber lange vernachlassigt worden, weil die Molekulvalenzzahlen sich nicht in das Schema der durch „Hauptvalenz" verursachten Wertigkeit einordnen ließen und weil man überhaupt nicht wußte, wie man sich eine Bindungskraft denken sollte, die noch ubrigblieb, nachdem alle Atome der Komponenten doch eigentlich „gesättigt" waren. Die Erfolge der „Hauptvalenzchemie" beim Kohlenstoff hat jahrzehntelang zur Vernachlassigung des Studiums aller solcher Verbindungen gefuhrt, die dem „Valenzschema" nicht untergeordnet werden konnten.

Die Erkenntnis, daß bei gleicher Art der bindenden Kraft in den Atom- und den Molekularverbindungen dennoch ein Unterschied bestehe, der vielleicht auf der Wirkungsrichtung oder sonstigen Formung dieser Kraft beruht, ist zwar zuweilen aufgeflackert (MICHAELIS), hat aber aus Mangel an Beweisen keine allgemeine Geltung gefunden. Sehr nahe stand ihr LOTHAR MEYER[1]), der die Kraft, welche zur Molekularaddition fuhrt, derjenigen gleichsetzt, die überhaupt zur Bildung von

[1]) Moderne Theorien der Chemie. 4. Aufl 1880, S 377

Molekularaggregaten, also festen Korpern, auch Flüssigkeiten führt. Im flüssigen Wasser nimmt er die Beeinflussung des Wasserstoffs eines Molekuls auch durch den Sauerstoff anderer Moleküle an und aus diesen Beeinflussungen erklärt er die Zusammenlagerung der Moleküle in festen Massensystemen. Er setzt die fragliche Kraft der Kohäsionskraft gleich und bringt sie in nahe Beziehung zu derjenigen, die auch die atomistischen Verbindungen hervorbringt. Sehr schön erklärt er auch die Kristallbildung durch diese Kraft. Da von der Anziehung einige Atome anders betroffen werden als andere, so werden sich die Molekule in bestimmter Weise richten. Ist diese Richtung im ganzen Korper vorhanden, so besitzt er die Eigenschaft eines kristallisierten Mediums. „Von diesem Gesichtspunkt aus erscheinen das Kristallisieren einfacher Verbindungen, das Kristallisieren mit Kristallwasser, die Bildung von Doppelsalzen, überhaupt von Molekularadditionen aller Art und viele andere Erscheinungen alle als Folgen einer und derselben Art von Wirkungen. Diese Vereinigungen entstehen nicht wie die eigentlichen chemischen Verbindungen durch kettenartige Aneinanderreihung der Atome, bei der jedes Atom eine bestimmte und begrenzte Zahl anderer zu fesseln vermag, sondern sie werden hervorgerufen durch die Summe der Anziehungen, welche die zu Molekeln vereinigten Atome noch über die Grenzen der Molekeln hinaus zu üben vermögen. Die Grundursache beider Arten von Verbindungen ist aber ein und dieselbe, die Affinität der Atome, neben welcher die Annahme besonderer Molekularkrafte für Adhasion, Kohäsion, Kapillarität usw. überflüssig erscheint."

Welche Ursache nun diese richtende Kraft hat, darüber hat man sich damals um so weniger geäußert, als noch nicht einmal die Ursache der atomverkettenden Kraft der „Hauptvalenz" erkannt war. Nachdem man nun letzterer im wesentlichen elektrischen Ursprung zugebilligt hat, wird es naheliegen, auch für die „Molekülvalenz" elektrische Kräfte heranzuziehen, und es sei vorausgeschickt, daß zur Zeit zwei Ansichten über den Charakter dieser elektrischen Kraft besonders begünstigt werden:

Die eine sieht in der Molekülvalenz eine Verkettung der Moleküle durch Elektronen, derart, daß die Elektronengebäude der Komponenten miteinander zu Oktetts oder ähnlichen Gebilden vereinigt werden und verschmelzen. Die Molekülvalenz wird so zu einer Art von Kovalenz, wenn sie auch durch gewisse Eigenschaften von dieser verschieden bleibt.

Die andere, welche sich bisher wohl weniger vorgewagt hat und jedenfalls noch nicht bis in nähere Einzelheiten durchgeführt worden ist, welche aber dem Verfasser als die zutreffendere erscheint, sieht in der Molekülvalenz eine Wirkung der Verknüpfung von Kraftfeldern der Einzelmolekule. Diese behalten ihr Elektronengebaude fur sich, wenn auch in verzerrter Form.

Schließlich ist noch die elektrodynamische sowie die magnetische Natur der Molekulvalenz in Erwägung gezogen worden.

Bevor diese Ansichten des naheren dargelegt werden, ist es notwendig, die grundlegenden Untersuchungen von ABEGG und BODLÄNDER hier zu wurdigen, welche uberhaupt den elektrischen Charakter der Molekulbindung erkannt haben, wenn sie sich auch, ihrer Zeit entsprechend, noch keine speziellen Vorstellungen über seine Natur gemacht haben

A. ABEGG-BODLÄNDERS Theorie der Molekülvalenz

§ 65. **Molekülvalenz und Elektroaffinität.** Bekanntlich hatte BERZELIUS den elektrischen Gegensatz der Komponenten als Ursache der chemischen Verbindbarkeit erkannt. Eine, wie wir gesehen haben, beträchtliche Reihe von Forschern hatte dann das BERZELIUSsche Prinzip zu verwerten gesucht, um auch die Art des Zusammenhanges der Atome im Molekül näher zu deuten. ABEGG und BODLÄNDER[1]) sowie besonders dem ersten dieser beiden[2]) kommt jedoch das Verdienst zu, quantitative Zusammenhänge zwischen der Intensität der elektrischen Bindung mit den chemischen Eigenschaften der Verbindungen zum ersten Male in voller Ausführlichkeit und von zahlreichen Gesichtspunkten aus erörtert zu haben. Wenn ihre Darlegungen in Einzelheiten auch manchen Angriffspunkt bieten, so haben sich doch viele ihrer Grundgedanken unter geringer Umformung auch den Fortschritten späterer Forschung anpassungsfähig erwiesen. Am fruchtbarsten aber wirkten sie durch die Anregung, die von ihnen ausging und spätere Forscher reizte, den von ihnen gewiesenen Wegen nachzugehen. Erwiesen sich diese als Holzwege, so wurde immerhin ein neues Stück chemischen Landes erforscht. Die Wissenschaft ist oft durch solche Männer ganz besonders gefördert worden, die in fast übergroßer Einseitigkeit nur ihren Leitgedanken kennen und durchdenken, diesen aber mit einer Intensität und Ausschöpfung, daß aus ihm alles Gut, das er enthält, zutage gebracht wird. Und kein Standpunkt wird sich wohl zur Förderung wissenschaftlicher Erkenntnis völlig unfruchtbar erweisen. Es war ABEGGS und BODLÄNDERS Werk, die Forschung mit allem Nachdruck auf die ja auch bis dahin nicht unverkannten Zusammenhänge zwischen Elektroaffinität und Verbindungsfähigkeit hingewiesen zu haben. Ihre Arbeit, von der bereits S. 56 die Rede war, steht am Anfang der Reihe, die über STARK und KAUFFMANN zu KOSSEL und LEWIS führt. Ihren Ausgang findet sie gerade in Betrachtungen über die Natur der Molekülvalenz.

Es ist S. 57 auseinandergesetzt worden, worin nach ABEGG und BODLÄNDER die Bedeutung der Elektroaffinität für die Verbindungsbildung im allgemeinen besteht. Für diejenige bei Nebenvalenzbetätigung im Sinne WERNERS sehen sie sie in dem Streben nach Stärkung des elektrischen Charakters. Nebenvalenzen zeigen sich besonders dort, wo einer der Molekülbestandteile dem andern an elektroaffiner Potenz nachsteht. Ein prinzipieller Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenz wird dabei geleugnet, beide Valenzarten sind identisch, da sie durch die gleiche Kraft hervorgerufen sind. — So sehr man, in verändertem Gewande, die erstgenannte Folgerung auch heute noch gutheißen kann, so wenig wird man sich zur Zeit mit der Identifizierung der Valenzarten noch abfinden können. Der gleiche, nämlich elektrische Ursprung bedingt natürlich nicht den gleichartigen Verlauf des elektrischen Vorganges.

Innerhalb der Komplexverbindungen unterscheiden ABEGG und BODLÄNDER zwei Klassen, die, obwohl nicht prinzipiell verschieden, doch Unterschiede aufweisen. Die erste Klasse entsteht durch Vereinigung zweier Salze, die zweite

[1]) Z. anorg. Ch. **20**, 453 (1899) — [2]) Z. anorg. Ch. **39**, 330 (1904), **43**, 116 (1905).

durch Kombination eines Salzes mit nichtsalzartigen Molekülen. In beiden Klassen vermag ein Salzmolekul sein Dissoziationsvermögen in Losung noch wesentlich zu betatigen, während der andere Bestandteil, also das zweite Salz oder das nichtsalzartige Molekül diese Eigenschaft nicht oder nur in geringerem Maße besitzt. Letzteres wird als „Neutralteil" bezeichnet, das Ion des ersteren, welches diesen Neutralteil hauptsächlich bindet, als „Einzelion" (WERNERS „Zentralatom"). Unter Berücksichtigung der Elektroaffinität laßt sich dann zeigen, warum gewisse Salze eine größere Fähigkeit haben, als Neutralteile zu fungieren, als andere, warum also in ihnen die „Nebenvalenz" deutlicher in Erscheinung tritt.

Ist namlich der Neutralteil an sich stark zur elektrolytischen Dissoziation befähigt, so wird er als Ganzes (in Lösung) weniger leicht haften. An Salzen schwacher Ionen wird also die Nebenvalenz mehr hervortreten. In der Tat treten z. B. die Salze der Alkalien nur selten als Neutralteile auf, immerhin sind auch „starke" Salze, wie Bariumchlorid, noch zur Selbstkomplexbildung befähigt ($Ba[BaCl_4]$), jedoch nur in konzentrierter Lösung, wo die Ionenspaltung zurucktritt. Salze aber, wie die des Cadmiums, die die Ionenspaltung schwacher zeigen, neigen besonders stark zur Selbstkomplexbildung ($Cd[CdJ_4]$, $3CdSO_4,8H_2O$). Eine Mittelstellung zeigen die Salze des Magnesiums ($K[MgCl_3]$), welches schwächer elektroaffin ist als die Alkalien und Erdalkalien, aber stärker als Cadmium. Daher sind auch bei den nur schwach elektropositiven Salzen des dreiwertigen Aluminiums oder Chroms Komplexverbindungen außerordentlich verbreitet. Die edleren Metalle, wie Antimon, Arsen, Kupfer, Gold und Platin, sind aber am meisten Komplexbildner, derart, daß die Ionen der edelsten, wie Gold und Platin, als selbständige, nichtkomplexe Ionen fast völlig unbekannt sind An Hand dieser Überlegung ergibt sich auch, welches der beiden Metalle eines zwei solche enthaltenden Doppelsalzes im Komplex enthalten ist und welches außerhalb desselben steht: es wird stets das schwächere im Komplex gebunden sein. Gemäß der Stellung in der Spannungsreihe wird man daher dem Wasserstoff, der in sauren Salzen enthalten ist, bald die Stellung im Komplex zuzuweisen haben ($K[HSO_4]$, $K[HF_2]$), bald ihn außerhalb desselben annehmen ($H_3[Fe(CN)_6]$, $H[AuCl_4]$, $H_2[PtCl_6]$).

Es ergibt sich also, daß ein Salz besonders bei geringer Elektroaffinitat seiner Bestandteile Molekulvalenz betätigt und als Neutralteil fungieren kann. Auch die Betätigung des Zentralatoms (ABEGG-BODLANDERS „Einzelion") steht mit dem Grade seiner Elektroaffinität in nahem Zusammenhang. Es zeigt sich zunächst, daß es stets an sich weniger elektroaffin ist, als nach Verbindung mit dem Neutralteil, denn bei der Elektrolyse werden ja zuerst die Ionen geringeren Potentials entladen, und bei derjenigen komplexer Salze treten an den Elektroden stets die Entladungsprodukte der Einzelionen auf, niemals erscheint der entladene Komplex als solcher; also ist der Komplex starker elektroaffin als sein Kern, der ja gemaß der Massenwirkung



stets, wenn auch in noch so geringer Menge, in Losung vorliegen muß Im Zusammenhang damit ergibt sich auch, daß die freie Energie des Komplexes großer sein muß als die des Kerns, denn er zerfallt nach Entladung von selbst

Noch von anderer Seite her kann gezeigt werden, daß die elektrische Ladung am Komplex starker haften muß als an dessen bloßem Kern. Es ergibt sich dies aus der Betrachtung der Volumverhältnisse. Die Ladungszahl ist ja beim komplexen Ion die gleiche wie beim Einzelion, das komplexe Ion ist aber voluminöser als der Kern und das Potential haftet um so fester, je großer der Raum ist, auf den sich die Ladung verteilt. Ein je größerer Bereich der Umgebung des Elektrons mit Materie erfullt ist, eine um so großere Zahl der von ihm ausstrahlenden Kraftlinien kann Materie durchsetzen[1]), eine um so gunstigere Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Energie findet statt. Dies ist auch der Grund, warum die höherwertigen Ionen eines Elementes schwacher sind als die niederwertigen: es liegt in beiden Fallen die gleiche Quantitat Materie vor, und je großer die Zahl der Ladungen ist, die an dieser Materie haften, um so leichter wird sich ein Teil dieser Ladungen ablösen lassen. die Elektroaffinität sinkt mit steigender Valenz. Aus der gleichen Ursache zeigen auch die voluminösesten Metalle (Alkalien) die stärkste Elektroaffinität und diejenigen Elemente, die auf der LOTHAR MEYERschen Atomvolumkurve am tiefsten stehen, zeigen die geringste. Dieser Gedanke ABEGGS und BODLÄNDERS, daß Volumen und Elektroaffinitat miteinander parallel gehen, hat sich als äußerst fruchtbar erwiesen. Indem einerseits Affinitat und Valenz miteinander in Beziehung stehen, andererseits Affinitat und Volumen, ergibt sich ohne weiteres auch eine Beziehung zwischen Volumen und Valenz

Man kann hiernach in der Nebenvalenzbetätigung das Streben nach Volumvergrößerung sehen, das identisch wird mit dem Streben nach Starkung des elektroaffinen Charakters Eine solche Stärkung ist aber um so leichter moglich, je geringer die Elektroaffinitat des unkomplexen Ions war; es werden also die schwächsten Zentralatome sich am erfolgreichsten durch Betätigung von Nebenvalenzen, Bildung von Komplexen, stärken. Bei dem in der Natur herrschenden Streben zum Ausgleich wird ein solches Stärkungsbestreben hauptsächlich dann vorliegen, wenn das schwache Ion mit einem starken Gegenion verbunden ist.

Ob man nun das elektrochemische Verhalten als primär und die Tendenz zum Raumausgleich als sekundär ansehen will, oder ob man, wie dies spater mehrfach geschehen ist, die letztere Tendenz als die treibende Ursache und die erstere als deren Wirkung voraussetzt, kommt auf das gleiche heraus Beide Faktoren sind unlosbar miteinander verbunden und es hangt nur von der besseren Übersichtlichmachung des Vorganges ab, ob man die eine oder die andere als die treibende Kraft bei der Valenzbetatigung ansehen will. Immerhin haben Valenz und Ladung die gemeinsame Beziehung des Quantenhaften, die dem Raum abgeht.

Mancherlei Erfahrungstatsachen erklaren sich mit großer Leichtigkeit aus der Beziehung von Elektroaffinität zur Nebenvalenz. Hierher gehort z. B. die größere Festigkeit der Cyanidkomplexe gegenuber den Chlorid-, Bromid- oder Jodidkomplexen Das Cyan als das schwachste Ion wird der Starkung besonders zugänglich sein. Hierher gehort auch die Tatsache, daß die Komplexe, welche in Doppelsalzen enthalten sind, meist anionisch sind. die starken Kationen besitzen meist eine großere Elektroaffinität als die gewöhnlichen Anionen, daher mussen

[1]) Vgl NERNST, Z phys. Ch. 13, 531 (1894)

vorwiegend die letzteren suchen, sich zu stärken. Immerhin können bei schwächeren Kationen auch kationisch-komplexe Doppelsalze gebildet werden.

Bei Komplexen mit nichtsalzartigen Neutralteilen liegen die Ursachen, die das Auftreten der Nebenvalenz bedingen, ganz analog Hierher gehören Ammoniakate, Hydrate und ähnliche Verbindungen, deren addierte Moleküle keine wesentliche Ionenspaltung aufweisen. Bei ihnen wird also die Betätigung der Nebenvalenz hauptsächlich von dem Salz abhängen, mit dem die Neutralteile vereinigt sind. Auch hier sind es offenbar und vorzugsweise schwache Kationen, die durch Anlagerung von z. B. Ammoniak ihre Elektroaffinität stärken. In der Tat zeigt es sich z. B., daß bei Zugrundelegung des gleichen Metalls, jedoch in verschiedener Oxydationsstufe, die Valenzschwelle mit steigender Wertigkeit des Metalls steigt, im Einklang damit, daß die höheren Wertigkeiten geringere Elektroaffinität besitzen als die niederen. ABEGG und BODLÄNDERS Material reichte noch nicht aus, diesen Satz in seinem vollen Umfang zu beweisen; aber sie haben doch schon erfolgreich die vorliegenden Messungen über Tensionen und Bildungswärmen von Ammoniakaten zu verwerten gesucht. Ihre Folgerung, daß bei gleichbleibendem Metall und wechselndem Anion die Valenzschwelle um so höher liegt, je stärker elektroaffin das Anion ist, hat sich zwar später nur in sehr beschränktem Maße als richtig erwiesen. Auch der Ansicht, daß die Ionen der schwachen Säuren, wie Kieselsäure, Borsäure, Wolframsäure und Molybdänsäure, eben wegen ihrer Schwäche zur Bildung von Komplexverbindungen befähigt sind, kann nicht unbedingt zugestimmt werden. Hier ist wohl das Primäre die Hochwertigkeit dieser Säuren, die besonders günstige Volumverhältnisse für die Anlagerung von Neutralteilen, also für die Nebenvalenzbetätigung schafft. Daß andererseits die Hochwertigkeit wieder mit der Schwäche in Beziehung steht, ist nicht abzustreiten.

In konsequenter Folgerung sehen ABEGG und BODLÄNDER auch in den anorganischen, sauerstoffhaltigen Säuren Komplexverbindungen der sauerstofffreien Zentralatome mit Sauerstoff Es ist z B Schwefelsäure $[S(O_4)]H_2$, Perchlorsäure $[\dot{Cl}(O_4)]H$, und aus dieser Auffassung ergibt sich einerseits, daß diese Säuren stärker sind als die sauerstofffreien SH_2 bzw. ClH, und daß sie andererseits die gleiche Wertigkeit haben wie diese Die Nebenvalenzbetätigung des elektronegativen Bestandteils erhöht hier seinen negativen Charakter so stark, daß er unter Umständen überhaupt erst nach der Sauerstoffaddition in Erscheinung tritt. So sind die Wasserstoffverbindungen des B, N, P, As und Sb nur höchst schwache Säuren; haben sie aber noch Sauerstoff aufgenommen, so sind recht starke Säuren entstanden.

Wie sehr die erhöhte Nebenvalenzbetätigung den elektrochemischen Charakter stärkt, sieht man am Beispiel der Ionen der Ortho- und der Metaphosphorsäure, H_2PO_4' und PO_3'. Beide sind einwertig, sie unterscheiden sich nur durch den Gehalt von einem Molekül Wasser. Aber das Ion H_2PO_4' ist wegen der stärkeren Beladung mit Neutralteilen wesentlich stärker elektronegativ als das Ion PO_3'. Bei der schon beträchtlichen Stärke des Nitrations NO_3' erklären ABEGG und BODLÄNDER die Existenz eines Ions H_2NO_4', also einer Orthosalpetersäure, deshalb für unwahrscheinlich, weil dieses von übermäßiger Stärke sein müßte, einem über-

großen Vorrat an freier, arbeitsfähiger Energie aber eine nur sehr geringe Stabilität entspricht. So ist also auch die **Höhe** der Nebenvalenzzahl von der Elektroaffinität abhängig, ein Zusammenhang zwischen der Nebenvalenzzahl und den (Haupt-) valenzen der Atome ist aber nicht ohne weiteres ersichtlich

Eine ausführlichere Betrachtung widmen ABEGG und BODLÄNDER noch den **Hydraten**. Bei dem völlig neutralen Charakter des Wassers wird die Abhängigkeit seiner Anlagerungsfähigkeit vom elektrochemischen Charakter der anlagernden Ionen von besonderem Interesse sein. In der Tat zeigt sich auch hier, daß vor allem **schwache** Kationen Wasser zu binden vermögen, weil sie sich mit seiner Hilfe stärken. Die starken Alkalien haben nur ein geringes Wasserbindungsvermögen, das bei dem schwächsten, dem Lithium, am meisten ausgeprägt ist. Bei den schon schwächeren Erdalkalien besitzt das Calciumion die größte Bindungsfähigkeit für Wasser, die so schwachen dreiwertigen Metalle aber halten das Wasser besonders fest. Interessant ist, daß Ferrisalze mehr oder stärker Wasser binden als Ferrosalze. Auch bei Anionen steigt die Valenz gegenüber Wasser mit zunehmender Schwäche, z. B. vielfach vom Chlorid zum Jodid.

Alle diese Regelmäßigkeiten halten der genauen kritischen Betrachtung nicht völlig stand. Sie treffen immerhin in nicht wenigen Fällen zu und in diesem Sinne darf es als wahrscheinlich angesehen werden, daß wenigstens für einen Teil der Valenzbetätigungen die Gründe ABEGG-BODLÄNDERS ausschlaggebend sind. Daß außerdem noch andere Gründe vorliegen, tut der Bedeutung ihres Gedankens nur geringen Abbruch.

§ 66. ABEGGS Ansicht von der Natur der Molekülvalenz. Nachdem ABEGG und BODLÄNDER die die Molekülvalenz bedingende Kraft als elektrischer Natur definiert hatten, ist R. ABEGG[1]) der Frage nähergetreten, ob und wie sich die Molekülvalenz von der „Hauptvalenz" unterscheide. Während aber die Ausführungen über Elektroaffinität und Valenz noch heute größte Bedeutung beanspruchen, gilt dies nicht für die Folgerungen über die Natur der Molekülvalenz. Um es gleich vorauszuschicken, sucht ABEGG zu beweisen, daß auch die Molekülverbindungen als wahre Valenzverbindungen zu erklären sind, allerdings unter gleichzeitigem Inkrafttreten von „Normal"- und „Kontravalenz"

ABEGG spricht den Gedanken von NAQUET (S 23) erneut aus, daß das **Vorhandensein** von Valenzen nicht immer zu ihrer Betätigung führen muß, es folgt dies ja schon daraus, daß sich nicht in allen Verbindungen die **Maximalvalenz** der ihnen zugrunde liegenden Atome dokumentiert. Die unbetätigten Valenzen sind hier natürlich nicht **verschwunden**, die sind nur **latent** In diesem Sinne kann ja auch von einer **Konstanz** der Valenz gesprochen werden, die dann mit der Maximalvalenz identisch wird ABEGG nennt solche Valenzen, die sich nicht unter allen Umständen betätigen, **lockerer** Er macht nun den so oft angestellten Versuch (vgl. S. 43), die Molekülverbindungen auf solche lockeren Valenzen zurückzuführen, also den Unterschied zwischen den Haupt- und den Nebenvalenzen zu verwischen. Dieser Gedanke hat sich niemals als glücklich erwiesen (S 43ff.) Es sind zwar nicht andere **Kräfte**, welche die verschiedenen Valenztypen bedingen, wohl

[1]) Z. anorg Ch **39**, 333 (1904)

aber andere Anordnungen dieser Kräfte. Durch die hierdurch bedingte, verschiedenartige Auswirkung wird es niemals gelingen, die verschiedenartigen Valenzverbindungen völlig zu parallelisieren, wenn auch zugegeben werden muß, daß infolge Bestehens gewisser Übergänge einige Formen von Nebenvalenzverbindungen sich den Hauptvalenzverbindungen sehr weit nähern. Gerade weil ein solcher kontinuierlicher Übergang zwischen Haupt- und Nebenvalenzverbindungen besteht und von starken zu schwachen Affinitatsäußerungen, halt Abegg die Aufstellung wesensverschiedener Bindungskräfte für willkürlich. Gewiß mit Recht. Aber eine wesensverschiedene Anordnung dieser Bindungskräfte, die in der Tat solche Unterschiede bedingt, zieht er nicht in Betracht Er sucht vielmehr nachzuweisen, daß in den Komponenten der Molekulverbindungen Elemente vorhanden sind, deren Maximalvalenz, speziell Kontravalenz, in der nicht assoziierten Form noch nicht ausgenutzt ist.

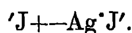
Dies gilt schon fur die aus gleichartigen Molekülen bestehenden Verbindungen, den Assoziations- oder Polymerisationsverbindungen. Sie sollten alle ein den höherwertigen Gruppen des periodischen Systems angehoriges Element enthalten, da gerade hier die Kontravalenzen am deutlichsten auftreten; je weiter außerdem das Element im System nach rechts steht, je mehr Kontravalenzen also disponibel sind, um so größer sollte die Fähigkeit der Assoziation sein. In der Tat assoziieren sich meistens Verbindungen, die Sauerstoff oder Halogen enthalten, wie denn z. B. die Polymerisation des $FeCl_3$ von Abe[illegible]
betrachtet wird. Auch diejenigen org[illegible]
meistens Sauerstoff oder Stickstoff, be[illegible]
aber auch die Auflosung einer doppelte[illegible]
Polymerisation In den Molekularverbindungen verschied[illegible]
findet sich meist ein Element mit hohem Atomgewicht, das ja nach Abegg zur Entfaltung von Kontravalenzen besonders befähigt ist. Das ist etwa der Fall in den zahlreichen Verbindungen metallischer Haloide, wie $AlCl_3$, $AuCl_3$, $PtCl_4$, $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $SnCl_4$, $BiCl_3$, $SbCl_5$, $TlCl_3$, $FeCl_3$ mit Nichtmetallhaloiden, wie SCl_4, PCl_3, PCl_5, NOCl, CNCl usw Auch in den Lösungen haben wir solche Verbindungen anzunehmen, die zwischen Lösungsmittel und Gelostem bestehen, und in denen oft polymerisationserregende Valenzen des Losungsmittels selbst die Verbindung mit dem gelosten bewirken, wobei sich das Lösungsmittel depolymerisiert. Von Interesse ist hier z. B., daß die Polymerisation einer Flüssigkeit durch Zusatz einer anderen, gleichfalls assoziationsfahigen verringert wird, weil die vorher unter sich gebundenen Molekeln der Flüssigkeit nunmehr diejenigen der anderen, unter Lösung ihrer eigenen Bindung ketten, wenn auch die andere freie Valenzen besitzt[1]). Die Erforschung dieser Dinge ist allerdings meist auf die Beobachtung physikalischer Veränderungen beschrankt, weil eine Isolierung der gebildeten Doppelverbindungen infolge ihrer geringen Festigkeit nicht möglich ist. Auch die Dissoziation soll nach Abegg mit der Verfugbarkeit freier Valenzen im Lösungsmittel in enger Verbindung stehen, so ist Lithiumchlorid z B in Aldehyd starker leitend als in Paraldehyd, weil ersterer mehr freie Valenzen besitzt Es besteht

[1]) Vgl. Jones und Murray, Am. chem J. 30, 193 (1903)

sonach ein Zusammenhang zwischen Dissoziation und Natur des Losungsmittels, der z. B. erklärt, daß selbst starke Säuren, wie HCl, durchaus nicht in allen Lösungsmitteln elektrolytisch gespalten sind.

Der Übergang von den Polymerisationsverbindungen und den Losungen zu den wahren Komplexverbindungen ist nach diesem ein kontinuierlicher. Jedes Salz muß unter allen Umständen additionsfähig sein, weil eines seiner Elemente in einer höheren Gruppe des periodischen Systems steht als das andere, weil es somit starkere unvollständig gesättigte Kontravalenzen aufweist als dies. Deshalb muß auch stets das negative Ion die größere Additionsfahigkeit aufweisen, was im Einklang damit steht, daß die weitaus uberwiegende Zahl der Doppelsalze in bezug auf das Anion komplex ist. In Anbetracht dessen, daß die Betatigung der Kontravalenz bei Elementen der gleichen Gruppe mit steigendem Atomgewicht zunimmt, sind daher auch meist die Jodide stärker komplex als die Chloride, vielleicht auch die Sulfide stärker als die Oxyde

Es laßt sich nun aber auch die Valenzstruktur eines solchen Doppelsalzes näher erkennen. Tritt ein Salz als „Neutralteil" an das Anion eines anderen heran, z B. AgJ an das Jodion von Jodkalium, so geschieht die Bindung, wie ABEGG meint, durch seinen metallischen Bestandteil, hier also durch das Silber, indem dies seine Kontravalenz auf das Jod richtet, während es mit seiner Normalvalenz mit seinem eigenen Jodatom in Verbindung bleibt. Das Jodatom des Jodkaliums seinerseits bindet das Silber ebenfalls durch seine Kontravalenz. Bezeichnet man die Normalvalenzen mit $^{\cdot}$ und $'$, die Kontravalenzen aber mit + und —, so hat das komplexe Ion $(AgJ_2)'$ also folgenden Bau:



$$'J+\!-\!Ag^{\cdot}J'.$$

Da somit bei den Zentralatomen der anionischen Komplexe die positiven Kontravalenzen besonders beansprucht werden, so werden solche Anionen zur Komplexbildung besonders befahigt sein, die hohes Atomgewicht, also geringe negative Normalvalenz besitzen, während bei metallischen Zentralatomen das Umgekehrte eintreten muß: hier wird geringes Atomgewicht, geringe positive Normalvalenz, die Entfaltung der notwendigen negativen Kontravalenz begünstigen. Ein Neutralteil wird überhaupt um so geeigneter zur Komplexbildung sein, je weniger ausgepragt der elektrochemische Charakter seiner Komponenten ist, je mehr amphoter sie erscheinen So sind die Alkalisalze ungeeignet als Neutralteile zur anionischen Komplexbildung, Fluoride und Chloride ebenso zur kationischen

Diese Überlegungen bewähren sich ziemlich gut in den Hauptgruppen des periodischen Systems, sie zeigen aber, wie schon ABEGG selbst feststellte, in den Nebengruppen nicht genugende Zuverlassigkeit, ja, die Verhältnisse erleiden hier geradezu Umkehr So fallt z. B. die positive Elektroaffinitat vom Kupfer uber Silber zum Gold, wahrend sie doch in den Hauptgruppen mit steigendem Atomgewicht ansteigt, sowie vom Zink uber Cadmium zum Quecksilber Ferner nimmt sie von der ersten zur zweiten Nebengruppe zu statt ab, Zink ist elektropositiver als Kupfer, Quecksilber positiver als Gold. Da nun links die Hauptgruppen viel elektropositiver sind als die Nebengruppen, erstere aber nach rechts hin in ihrem positiven Charakter abnehmen, während letztere zunehmen, so nahern sie sich in der Mitte einander, so daß bereits in der vierten Gruppe kein wesentlicher Unterschied in der Elektroaffinität der Haupt- und der Nebengruppe besteht. Über dieselbe hinaus stellt sich dann wieder nach rechts wachsende Divergenz

ein, so daß von der fünften Gruppe ab die Elektropositivität der Nebengruppe diejenige der Hauptgruppe bedeutend überwiegt, am meisten in der siebenten Gruppe, wo die Hauptgruppe (Halogene) stark negativ geworden ist, während das Mangan stark positiv ist. Die Kontravalenzen sind nun besonders in den Nebengruppen sehr stark ausgebildet, was sich auch in der großen Fähigkeit ihrer Elemente zeigt, Komplexverbindungen zu bilden. Dagegen scheint die Normalvalenz der Hauptgruppen stärker zu sein als die der Nebengruppen.

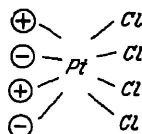
Im wesentlichen hofft also ABEGG, durch seine Hypothese den Unterschied zwischen gewöhnlichen und Molekularverbindungen insofern beseitigt zu haben, als auch die letzteren unter der Wirkung von Valenzen, und zwar von Kontravalenzen entstanden gedacht werden. Aber auch viele „gewöhnliche" Verbindungen sind ja durch Kontravalenzen zusammengehalten, und ein Wesensunterschied zwischen Normal- und Kontravalenzen besteht nach ABEGG eigentlich nicht. Mit den Anschauungen von BLOMSTRAND, SPIEGEL, HINRICHSEN, WERNER u. a. hat ABEGGs System das gemeinsam, daß auch nach ihm der Charakter der Valenzen durch die größere Stärke oder Schwäche der Affinitäten hervorgerufen wird; die Vorteile seines Systems sieht er aber darin, daß die gesetzmäßigen Abstufungen dieser Affinitäten, die in engem Anschluß an das periodische System kenntlich werden, aus der amphoteren Natur der Elemente bzw. ihrer Valenzen abgeleitet werden können. Eine Beziehung zwischen den Kontralvalenzen und WERNERs Koordinationszahlen hält er für möglich; die Koordinationszahl beruhe jedoch auf einer Hypothese ad hoc, die Kontravalenz sei dagegen logisch in der polaren Natur der Elemente begründet.

Diese Bedenken ABEGGs sind heute nicht mehr stichhaltig. Die Koordinationszahl in ihrer räumlichen Bedeutung ist mindestens ebensogut, jedenfalls anschaulicher fundiert als die doch oft versagenden, gar nicht sehr häufig nachweisbaren Kontravalenzen. Die Erklärungsmöglichkeit zahlloser Verbindungen auf Grund der Koordinationszahl, der räumlichen Auswirkung der Valenz ist viel größer als die nach ABEGGs Hypothese. Die ABEGGsche Theorie krankt daran, daß einem (Elektro-)Affinitätsquantum ein Valenzquantum entspricht, daß die reinliche Scheidung von Affinität und Valenz selbst von diesem scharfen Kopf noch nicht durchgeführt wurde Sie erklärt nicht, warum eine Zahl von Affinitätseinheiten eine andere Zahl von Valenzeinheiten hervorrufen kann. WERNER selbst hat dies bekanntlich so gedeutet, daß er die Affinität in ihren Resultanten als vom Mittelpunkt des Moleküls aus wirkend ansah, wobei diese Kraft sich nach außen hin gewissermaßen fachweise auf eine größere Zahl von umschriebenen Bezirken auswirken kann, als den im Innern vereinigten Affinitätseinheiten entspricht (vgl S 65)

§ 67. SPIEGELs Neutralvalenzen. — Ähnlich wie ABEGG durch Zuziehung seiner Kontravalenzen die gewöhnliche Valenzzahl der Elemente zu erhöhen und damit die Molekülverbindungen zu erklären sucht, verfährt auch L SPIEGEL[1]), indem er denjenigen Atomen, welche die Zusammenlagerung zu Molekülverbindungen bewirken können, eine Art von erhöhter Wertigkeit erteilt. Während er mit NERNST in den Ionen Verbindungen mit „positiven oder negativen" Elektronen sieht, hält er in den Verbindungen das gleichzeitige Vorkommen beider Elektronenarten

[1]) Z anorg Ch 29, 365 (1902), ähnliche Ansichten auch bei ARRHENIUS, Theorien d Chem , Leipzig 1906.

für möglich, derart, daß sich dieselben gegenseitig neutralisieren. Es sei z. B Wasser als $\oplus H_2O\ominus$ und Ammoniak als $\oplus NH_3\ominus$ aufzufassen. Diese Moleküle enthalten demnach „Neutralvalenzen", sie sind nicht nach außen hin positiv oder negativ Sie werden es aber in dem Augenblick, wo eine Hälfte einer solchen Neutralvalenz in Anspruch genommen wird. Dann hat auch die andere Hälfte die Tendenz, sich abzusättigen, und die entstehende Verbindung ist abermals neutral, der elektrische Anfangszustand ist wieder erreicht. So besitzt nach SPIEGEL das Platin in seinem Tetrachlorid vier positive Valenzstellen, an denen die Chloratome sitzen, aber auch noch zwei Paare von Neutralvalenzen.



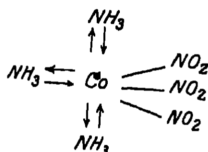
Werden deren positive Pole an Chlor gebunden, so müssen gleichzeitig die negativen an ein positives Ion, z. B. an $K\oplus$ gekettet werden, damit das Molekül neutral bleibt. Es muß überhaupt stets ein positiver und ein negativer Addend aufgenommen werden, z B. $\oplus HCl\ominus$ von $\oplus NH_3\ominus$, d h. ein neutrales Molekül. Wenn fernerhin z B. $\oplus NH_3\ominus$ sich an $Ca^{\oplus}_{\oplus}$ kettet, so entsteht $Ca\langle^{NH_3\oplus}_{NH_3\oplus}$, das noch die gleiche Zahl freier positiver Ladungen zeigt, wie vorher das Calciumion.

Etwas Richtiges enthält diese Theorie insofern, als positive und negative Stellen im Molekül gewissermaßen erst entwickelt werden können durch Anlagerung des zweiten Moleküls. Das Unzureichende aber liegt natürlich in der vorherigen Definition der Anzahl dieser entwickelbaren Pole durch sonst gänzlich latent bleibende Elektronen.

B Theorien der Elektronenverkettung

Wie die Elektro- und die Kovalenz ihre Erklärung durch Elektronenübergang bzw. durch gemeinschaftliches Festhalten von Elektronen gefunden haben, so hat man vielfach versucht, auch die Molekülvalenz durch Neuordnung der Elektronengebäude der Komponenten zu deuten Keine dieser Deutungen kann bisher befriedigen. Weder der von RAMSAY angenommene Elektronentausch zwischen den Komponenten, noch die Hypothese einelektronischer Bindung (E MÜLLER, LIFSCHITZ, SUGDEN), oder die Annahme von durch Anlagerung von Elektronenpaaren entstehender kovalenzähnlicher Verknüpfung (BEUTLER, REMY, SIDGWICK, LOWRY u. a.), noch weniger die Hypothese des Vorliegens „gemischter Doppelbindung" (PRIDEAUX) können bei genauerer Betrachtung zufriedenstellen Aber bei der noch ungeklärten Sachlage wird es doppelt notwendig sein, diese verschiedenen Ansichten einer Besprechung zu unterziehen, da noch nicht ganz von der Hand zu weisen ist, daß eine von ihnen den Ausgangspunkt zur richtigen Erkenntnis bieten könnte, falls diese nicht, wie Verfasser für wahrscheinlich hält, in der Feldtheorie der Molekülvalenz (S 250) schon erstanden ist

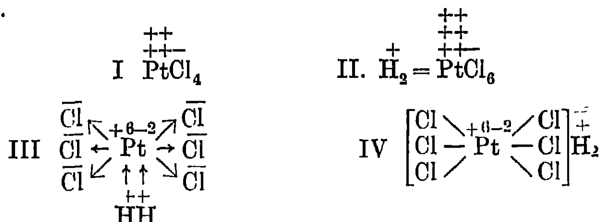
In allen Fallen ist im Auge zu behalten, daß durch die etwa eintretende Elektronenverschiebung keine Ladungsänderung der zu bindenden Molekule eintreten darf. Denn es gehört ja zum Wesen der Molekülvalenz, daß zwar die Bindungsintensitat der Valenzelektronen der Komponenten wechseln kann, nicht aber deren Anzahl. In diesem Sinne dachte sich W RAMSAY[1]) die Molekülvalenz gewissermaßen als eine doppelartige Elektrovalenz: Ein Molekül gab zwar ein Elektron an ein anderes ab, es empfing aber von diesem eines zuruck, wodurch die elektrischen Verhältnisse in Summa unverändert bleiben, und zwar völlig, wenn das aufgenommene Elektron an der gleichen Stelle eintritt, an der das abgegebene gesessen hatte. Trotz diesem so entstandenen Ausgleich muß so der Elektronenwechsel bei der Molekülvalenz weitgehender sein als der bei der Hauptvalenz; denn bei letzterer wird nur ein Elektron verschoben, bei der Molekülvalenz aber deren zwei Als Beispiel diene die Formel für die Verbindung $Co(NO_2)_3$, $3NH_3$,



n der die Pfeile elektrische Kraftröhren darstellen.

Der Haupteinwand gegen diese Theorie wird darin bestehen, daß, wenn man doch die Natur der Elektronen für gleichartig ansieht, gleichgültig, aus welchem Atom sie stammen, sich bei einer solchen Auswechselung eigentlich keine Veranderung vollzogen hat; die Molekule sind in ihrer Anfangs- und Endform identisch.

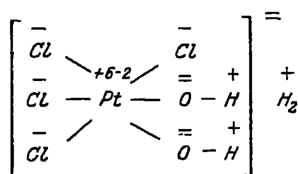
Eine gewisse Ähnlichkeit mit RAMSAYs Betrachtungsweise hat die Auffassung der Komplexverbindungen von J. M. NELSON und K. GEORGE FALK[2]), die auf Grund ihrer S. 165 wiedergegebenen Theorie von der Elektronennatur der Valenz annehmen, daß z B das Platinchlorid (I.) in der nach Formel II. verständlichen Weise in Platinchlorwasserstoffsäure übergeht, wobei die Elektronenverschiebung bei der Bildung aus Formel III oder der die Ionisation wiedergebenden Formel IV. ersichtlich ist.



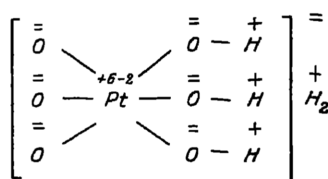
Diese Formeln können heute noch anerkannt werden, soweit sie den Elektronenübergang innerhalb der Bestandteile des Molekuls bei Additionsprodukten aus polaren Bestandteilen ausdrucken Für die Anwendbarkeit seien folgende Formeln als Beispiele gegeben:

---

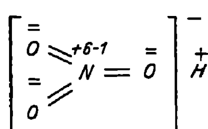
[1]) J. chem. Soc 93, 775 (1908) — [2]) J Am Soc 37, 274 (1915)



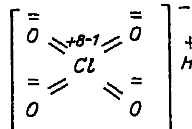
Tetrachloroplatinsäure



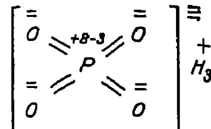
Platinsäure



Salpetersäure

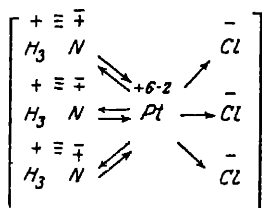


Perchlorsäure

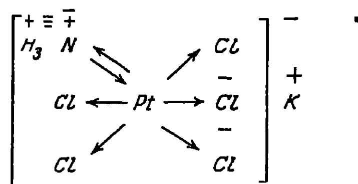


Phosphorsäure

Wo aber Verknüpfung von Neutralteilen am Zentralatom statthat, sind die sich ergebenden Formeln, wie z. B.:



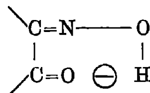
Trichloro-triammin-platin



Pentachloro-monammin-platinsaures Kalium

schon deshalb zu verwerfen, weil sie zu gleichzeitiger Abgabe und Aufnahme von Elektronen an einem Atom fuhren, was, wie oben bemerkt, einer Aufhebung des Effektes gleichkame

§ 68. Einelektronische Bindung bei Molekulvalenz. Die Annahme, daß die „Nebenvalenz“ durch Verkettung mehrerer Molekule mittels des Kraftfeldes eines Elektrons zustande komme, war früher schon wiederholt angedeutet worden. In neuerer Zeit sieht z B. J. LIFSCHITZ[1]) die Verteilung des elektrischen Feldes auf die an der Nebenvalenz beteiligten Gruppen z B. wie folgt an.



wobei diese Verteilung unter Umstanden bei sonst großer Ähnlichkeit der Substituenten verschieden sein kann, so daß hieraus die bekannten Erscheinungen der Variochromie resultieren[2]) Noch kurzlich nimmt J PERRIN einelektronische Bindung bei der Entstehung von sehr lockeren Additionsverbindungen oder Polymerisationsprodukten an[3]) In diesem Sinne mußte allerdings „Nebenvalenz“ uberall dort angenommen werden, wo nicht durch vollstandiges Hinuberziehen eines Fremdelektrons auf ein Atom eine ausgesprochen polare Bindung entstande.

---

[1]) Ber 55, 1623 (1922).

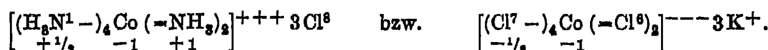
[2]) Über ahnliche Deutungen z. B. der Halochromie vgl F. HENRICH, Theorien der organischen Chemie Braunschweig, 3 Aufl., 336

[3]) C r. 185, 560 (1927)

Es wäre dann nur ein gradueller Unterschied zwischen polarer und „Neben“valenz, wie er vielleicht zwischen polarer und unpolarer Bindung, aber nicht zwischen polarer und Molekülbindung besteht.

Genauere Vorstellungen uber den Bau der Elektronenoktetts bei Annahme einelektronischer Bindung in Molekülverbindungen machen sich ERICH MÜLLER sowie SAMUEL SUGDEN. Wie letzterer hervorhebt[1]) (vgl. S. 192), lassen sich Oktetts bei höherer Anzahl von angelagerten Molekülen als deren vier nicht mehr vorstellen, wenn sich jedes angelagerte Molekül mit einem Elektronen paar beteiligt. ($2 \times 4 = 8$.) Nimmt man aber ein elektronische Bindung an, so kann die Koordinationszahl natürlich bis acht steigen. Koordinationsverbindungen mit mehr als acht Molekülen lassen sich aber nach SUGDENS Theorie auch nicht erklären, es sei denn unter Annahme von Doppelmolekülen Daß eine Theorie, die auf eine Unterteilung der Einheiten hinausläuft, zur Erklärung der Gegenwart einer größeren Anzahl von Einheitsteilen leistungsfähiger ist als eine einheitsärmere, liegt auf der Hand. Gewiß ist die von SUGDEN vorgenommene Einheitsvermehrung nicht unmöglich, denn die alte Einheit der Elektronenbindung, das Elektronen paar, ist an sich unterteilbar. Es wäre aber ein Ringschluß – der von SUGDEN übrigens nicht gezogen wird, – wöllte man aus der bloßen Anwendbarkeit der Theorie auf gewisse Verbindungsklassen auf deren Richtigkeit schließen.

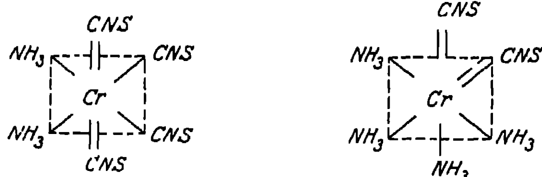
Wie sich diese Anwendung vollzieht, dafür einige Beispiele: Es läßt sich die Struktur der Verbindungen $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ bzw. $[CoCl_6]K_3$ wie folgt erklären:



In diesen Formeln bedeutet jeder Strich ein dem Kobalt und dem angelagerten Atom gemeinsames Elektron. Im $[Co(NH_3)_6]$-Radikal sind also zwei Ammoniakmoleküle durch Elektronenpaare an das Kobalt gekettet, dagegen vier weitere durch Einzelelektronen. Die hochstehenden Indizes bedeuten die Anzahl der Elektronen, die keine Bindung vermitteln, sondern dem Atom allein angehören. Die Indizes der untersten Reihe bedeuten die Ladungen, welche sich ergeben, wenn man von einem gemeinsamen Elektron je die halbe Ladung den beiden Atomen zurechnet, die es verbindet (vgl. S. 196). Es ist z. B. das Co-Atom in $[Co(NH_3)_6]$ mit dem Index $_{-1}$ versehen, weil es an sich zwar drei positive Ladungen besaß, jedoch mit vier N-Atomen verbunden ist, deren jedes ihm eine halbe negative Ladung zubringt, sowie mit zwei weiteren N-Atomen, deren jedes ihm eine ganze negative Ladung zubringt.

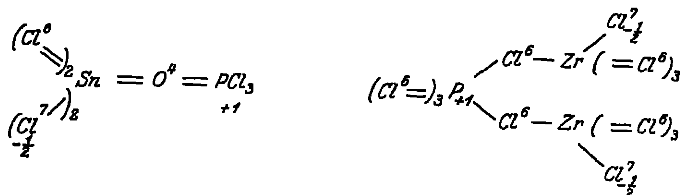
Der Formel des $[CoCl_6]K_3$ analog wäre die Formel von $[Fe(CN_6)]K_3$; im $[Fe(CN)_6]K_4$ wäre die Ladung des Ferro-Ions -4.

Diese Formeln sollten jedoch gemäß der verschiedenen Bindung der Radikale cis-trans-Isomerie erwarten lassen. Die Erklärung, die SUGDEN fur das Ausbleiben derselben gibt, ist wenig befriedigend. Für Verbindungen vom Typus des REINECKEschen Salzes, $[Cr(CNS)_4(NH_3)_2]NH_4$, mußten sie jedenfalls existieren·



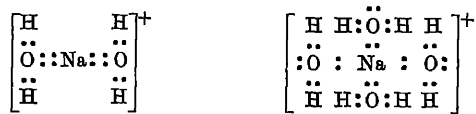
Schließlich kann man auch gewisse Arten von Molekülverbindungen, die der WERNERschen Theorie nicht sichtlich unterliegen, durch Annahme einelektronischer Bindung deuten, wie z. B. $SnCl_4,POCl_3$,

[1]) J chem. Soc 1927, 1180



indem man annimmt, daß Elektronendubletbindungen der Einzelmolekule in „Singlets" übergehen, die die Bindung übernehmen. In Verbindungen wie $2\,ZrCl_4{,}PCl_5$ sind es die schon ursprunglich durch „Singlets" gebundenen Chloratome (vgl. S. 196) des PCl_5, die die Verkettung mit dem $ZrCl_4$ verursachen.

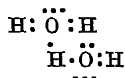
Daß E. Müller die einelektronische Bindung auch in unpolaren Verbindungen fur gegeben ansieht, ist bereits S. 199 dargelegt worden. Um so mehr Ursache glaubt er zu haben[1]), sie auch für die Molekulbindung verantwortlich zu machen. Zwar zieht er, z. B für Hydrate von Salzionen, auch Oktettformeln mit Elektronen p a a r e n als moglich in Betracht, z. B fur die hydratisierten Ionen des Natriums·



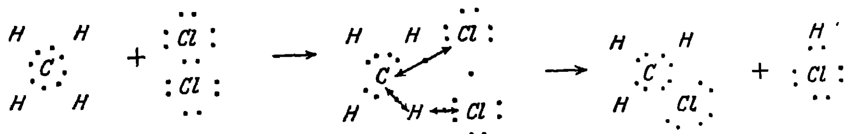
aber unter der von ihm gemachten Annahme, daß auch ein Elektron imstande sei, zwei Atomrümpfe zu binden, erwägt er fur hydratisierte Ionen von Natrium und von Chlor auch die folgenden Formeln.



In ahnlicher Weise laßt sich die Polymerisation des Wassers darstellen·



Bekanntlich vollziehen sich die organischen Reaktionen nach der Annahme H. Wielands und anderer auf dem Wege zunächst erfolgender A d d i t i o n der Komponenten Auch die Natur dieser Additionsprodukte glaubt E Müller am besten dadurch zu erklaren, daß er das Auftreten einelektronischer Bindung zwischen ihnen annimmt. Wie sich z B die Umsetzung zwischen Methan und Chlor vollzieht, ohne daß man in dem intermediären Additionsprodukt eine Änderung der Valenzverhaltnisse annehmen muß, zeigt er in folgendem Schema.



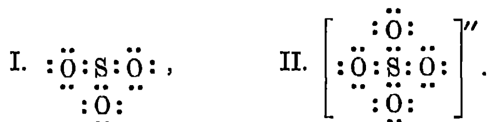
Eines der die beiden Chloratome verkettenden Elektronen sowie eines der Elektronen zwischen C und H haben im Anlagerungsprodukt eine andere Rolle ubernommen: das erstere kettet jetzt Cl und C, das letztere H und Cl. Der darauf erfolgende Zerfall ist leicht übersichtlich.

§ 69. Zweielektronische Bindung bei Molekülvalenz. Am zahlreichsten sind wohl die Versuche, die Molekulvalenz gleich der K o v a l e n z darauf zuruckzufuhren, daß eine bestimmte Elektronenkonfiguration (Oktettanordnung oder ähnliches)

[1]) Z Elektroch 31, 155 (1925)

durch Zusammenlagerung der Komponenten erreicht wird Es steht dem von vornherein entgegen, daß bei der meist anzunehmenden Notwendigkeit, daß jedes angelagerte Molekül ein Elektronenpaar beiträgt, die Gesamtelektronenzahl schon bei mäßiger Anzahl von Neutralteilen die übliche Oktettzahl überschreitet (vgl. unten, SIDGWICK). Läßt man aber eine solche Überschreitung ohne triftige Gründe zu, so ist der Willkür Tur und Tor geöffnet und man kommt dazu, um die Bildung plausibler Elektronengruppierungen als treibende Kraft anzunehmen, geradezu monströse Kombinationen für plausibel zu halten. Die Theorie mag zulässig sein für Verbindungen, die den Kovalenzverbindungen noch sehr nahe stehen, wie z. B. gewissen von REMY (vgl. unten) gegebenen Beispielen. Fur die reinen Molekülverbindungen haftet ihr der Mangel des mühsam Konstruierten an, das auf Schritt und Tritt mit Widersprüchen gegen die tatsächlichen Ergebnisse der experimentellen Forschung anzukämpfen hat.

Die nahe Beziehung zwischen dem Elektronenbau der unpolaren Verbindungen, wie ihn LEWIS gelehrt hat, und der Koordinationszahl von festen Molekulverbindungen mit wenig Neutralteilen hat H. REMY[1]) dargelegt.



Betrachtet man das Schwefeltrioxyd (I.) als unpolare Verbindung, so fehlen dem Schwefel zwei Elektronen zum Oktett. Wenn nun wirklich der Schwefel die Tendenz hat, diese zwei Elektronen noch aufzunehmen, so kann er diese aus einem vierten, als Ion vorhandenen Sauerstoffatom entnehmen, wobei gleichzeitig doppelt negative Ladung auftreten wird (II.). Die Koordination erfolgt also unter Vermittelung eines Elektronenpaares von einem der kombinierten Bestandteile. Mehr als ein solches Sauerstoffatom kann aber nicht angelagert werden, so daß die Koordinationszahl des Schwefels gegenüber Sauerstoff hier auf 4 beschrankt bleibt

Nach analoger Überlegung muß auch für SO_2 (III.) die Additionsfahigkeit auf ein Wassermolekul beschränkt bleiben, weil auch in ihm der Schwefel schon sechs Elektronen trägt und zur Bildung eines „Zentralvereins" von acht Elektronen nur noch zwei weitere erforderlich sind (IV.).



Es ist nun bemerkenswert, daß außer diesen Sauren des Schwefels alle bekannten, koordinativ gesattigten Sauerstoffsäuren („Orthosauren"), die sich von den einem Edelgas voraufgehenden Elementen ableiten, in ihren „Zentralvereinen" die Elektronenzahl 8 aufweisen Ausnahmen finden sich lediglich beim Silizium und den unterhalb dieses stehenden Elementen, wo die Zentralvereine die Elektronenzahl 6 aufweisen. Diese Tatsache belegt REMY durch eine umfangreiche Tabelle, welche das „Gesetz der homoopolaren Atombindung" bestatigt, das wie folgt lautet: „Werden durch Einbeziehung in die Valenzsphare eines fremden Atoms die

[1]) Z anorg Ch. 116, 255 (1921), J prakt. Chem. [2] 114, 337 (1926).

Elektronen von ihrem eigenen Atom nicht völlig abgespalten, so suchen sie in zweiter Linie auch in ihrem ursprunglichen Verbande einen durch Stabilität ausgezeichneten Verein zu bilden."

Dies Gesetz enthält implizite, daß auch in den homoopolaren Verbindungen die Elektronenmantel der Atome ähnlichen Sattigungszuständen zustreben wie in den polaren, d. h. die Voraussetzungen von LEWIS, LANGMUIR usw. Es gestattet aber, die maximale Koordinationszahl fur Sauerstoff aus der Elektronenzahl abzuleiten Zu diesem Zwecke braucht man nur das Saureanhydrid als (schwach) heteropolar aufzufassen, woraus sich die Zahl der vom Zentralatom abgespaltenen Elektronen ergibt, und dann diese Zahl durch O″-Anlagerung zu 8 zu erganzen. Andererseits bestätigt der Satz vorzuglich die LANGMUIRsche Auffassung, daß in den nichtpolaren (also auch in den nicht stark polaren) Verbindungen die Tendenz zur Oktettbildung nicht geringer ist als in den polaren.

Einen Versuch, die Elektronenzahlen des „Zentralvereins" auch bei den komplexen Halogeniden der Platinmetalle festzulegen, macht H. REMY ebenfalls[1]). Es ergeben sich hier folgende Zahlen, von denen die fettgedruckten eine besondere Rolle spielen:

Ru	8 (9) **10** (11) **12**	Rh	11, **12**	Pd	**12**
Os	8 **10** 12	Ir	11 **12**	Pt	**12**

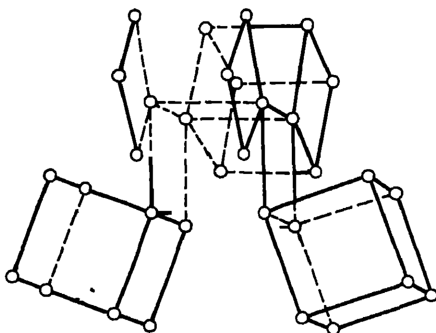
Eine Konstanz besteht hier also nicht, immerhin kommen die Werte 10 und 12 besonders häufig vor. Da es sich hier bereits um Verbindungen handelt, die den gewohnlichen unpolaren nicht mehr sehr nahe stehen, so tritt schon die obenerwahnte Schwierigkeit auf, den Elektronenbau als Grundlage fur die Koordination zu nehmen.

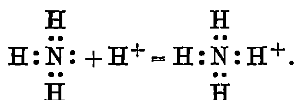
Etwas anders ist die Vorstellung, die sich H BEUTLER[2]) von der Oktettanordnung der Elektronen in Komplexverbindungen macht. Hier dienen die Elektronen der angelagerten Neutralteile nicht zur Ergänzung unvollstandiger Oktetts des Grundkörpers, sondern die Elektronen der Neutralteile tun sich untereinander zu einer selbständigen Sphare zusammen, in der bei maximaler Kombination wieder Oktettcharakter herrscht. BEUTLER nimmt an, daß die koordinierten Reste oder Molekule sich derart um das Zentralatom lagern, daß sie ihrerseits einen Elektronenwürfel bilden Bei der Koordinationszahl vier z. B. ergibt sich eine Zusammenlagerung der koordinierten Teile derart, daß je zwei Elektronen jedes Teiles als Ecken eines Würfels beanspruchen, in dessen Mittelpunkt das Zentralatom liegt (Fig 80). Sind die koordinierten Teile von zwei verschiedenen Arten, wie in $Pt[(NH_3)_2Cl_2]$, so laßt sich die Existenz zweier isomerer Verbindungen voraussehen, indem einmal je zwei gleiche Substituenten die Elektronen zu einer Würfelflache bieten, das andere Mal zwei ungleiche. Die Isomerie ist somit auch ohne die Annahme der Lagerung der Atome in einer Ebene verstandlich. Bei der Koordinationszahl sechs sollen sechs Elektronenwürfel sich derart kondensieren, daß ihre Mittelpunkte ein Oktaeder bilden und das aus allen gebildete innere Elektronensystem um den Zentralkern die Kantenmitten eines Wurfels besetzt, dessen Mittelpunkt das Zentralatom ist.

[1]) J pr Ch **114**, 337 (1926). – [2]) Z anorg Ch **120**, 29 (1922).

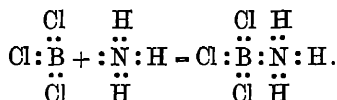
Die Theorie hat den Nachteil, daß sie gerade die Koordinationszahl vier besonders auszeichnet, während sie niedrigere kaum erklärt, ebensowenig höhere als sechs. Daß die Elektronen der umgelagerten Neutralteile irgendeine geometrische Konfiguration bilden, ist ja selbstverständlich.

In weiterer Auswirkung der LANGMUIRschen Darlegungen haben dann fast gleichzeitig mehrere Autoren, von denen die Namen HUGGINS, LOWRY und SIDGWICK besonders erwähnt seien, den Gedanken näher ausgesponnen, daß die Molekülvalenz auf Anlagerung von Elektronen paaren an Atome fremder Moleküle, deren Oktetts noch unvollständig waren, beruhe. Ganz neuerdings gibt N. V. SIDGWICK[1]) dieser Theorie der koordinativen Bindung eine Darstellung, die derjenigen REMYS ähnelt, außerordentlich einfach erscheint, aber dennoch nicht ohne Bedenken angenommen werden kann. Er sieht in der koordinativen Bindung eine Art der Kovalenz. Während aber die gewöhnliche Kovalenz dadurch zustande kommt, daß jedes der beiden durch Kovalenz gebundenen Atome ein Elektron zu dem gemeinsamen Elektronenpaar zuschießt, z. B. :C̈l· + ·C̈l: = :C̈l:C̈l:, entsteht die koordinative Kovalenz dadurch, daß das „gemeinsame Elektronenpaar" nur von einem der beiden Atome, dem „Donor", geliefert wird, das andere daher, der „Akzeptor", ein unvollständiges Oktett haben muß, um dies Paar aufzunehmen. So entsteht das Ammoniumion dadurch, daß das im Ammoniak unverbundene („lone") Elektronenpaar die Vermittelung mit dem Wasserstoffkern übernimmt, der ja kein Oktett trägt.


Fig. 80. Oktettanordnung in Komplexverbindungen nach BEUTLER



In der Borchlorid-Ammoniakverbindung nimmt das Boratom mit seinem unvollständigen Oktett die beiden unverbundenen Elektronen des Stickstoffs auf:



Auch die Anlagerung des Wassers vollzieht sich derart, daß der Sauerstoff des H:Ö:H als „Donor" fungiert.

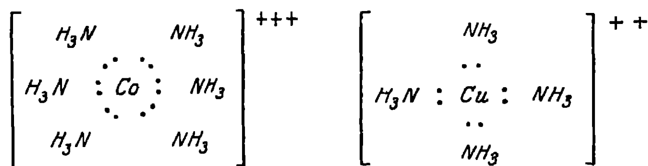
Diese Theorie der molekularen Bindung, die SIDGWICK zum Teil schon früher vertreten hatte, stimmt überein mit einer solchen von MAURICE L. HUGGINS[2]),

[1]) J. Soc. chem. Ind. 46, 799 (1927). — [2]) J. phys. Chem. 26, 613 (1922).

welcher die Fahigkeit zur Betätigung von Nebenvalenzen bei Metallen, wie Eisen, Nickel, Kupfer usw., als deren Tendenz oder Fahigkeit ansieht, mit Verbindungen in Berührung zu treten, die noch verfügbare Elektronenpaare haben, z B.:



Diese freien Elektronenpaare lagern sich gegenuber den Mittelpunkten der Flachen des anlagernden Ions, so daß dessen sterische Form auch in der Anlagerungsverbindung eine Rolle spielt. Formeln, wie



geben dies allerdings nur sehr unvollkommen wieder.

Eine Bestatigung der Auffassung SIDGWICKS, daß die Koordinationsbindung durch zwei Elektronen bewirkt wird, die aus dem koordinierten Radikal stammen und dasselbe, wie das Zentralatom, umlaufen, sieht PIERRE WEISS[1]) in der Größe der paramagnetischen Momente der Komplexe. Diese sind zwischen den nichtkomplexen Elementen V^{III} und Cu^{I} eine eindeutige Funktion der Elektronenzahl, nämlich gleich der Differenz aus Ordnungszahl (N) und Valenz (ν) In komplexen Ionen stimmt diese Gesetzmäßigkeit ebenfalls, wenn man zu der Differenz $N-\nu$ noch $2i-2p$ addiert, worin i die Koordinationszahl bedeutet, wahrend p 4 oder 6 betragen kann. Diese Zahlen für p sollen damit in Zusammenhang stehen, daß um die gesättigten Komplexionen Hullen von 8 bzw. 12 Elektronen entstanden sind Die Erhöhung der Elektronenzahl des Zentralatoms um $2i$ wird dabei auf Grund der erwähnten SIDGWICKschen Anschauung der Koordinationsbindung erklart.

§ 70. Die Struktur der neuen Elektronenmantel. Von besonderem Reiz ist es, gewisse Gruppen typischster Molekülverbindungen, wie die Metallammoniake, vom Standpunkt der SIDGWICKschen Auffassung zu prufen Wir sahen oben, daß selbst HUGGINS, ein starker Anhanger LEWIS', keinen Anstoß nahm, Mantel von mehr als acht Elektronen in solchen Verbindungen anzunehmen. Es wird daher die Frage zu erortern sein, wie reich an Elektronen eigentlich solche Mantel sein durfen, und zweitens, welche Atomschale es eigentlich ist, die diesen Elektronenreichtum besitzt. Besonders die letzte Frage ist sehr verschieden beantwortet worden, indem bald die Schale unter der Valenzelektronenschale (SIDGWICK), bald eine besonders zu errichtende Zwischenschale (BUTLER), bald die außerste, voll aufgefullte Teiluntergruppe des Atoms (LESSHEIM, MEYER und SAMUEL), bald auch noch andere Kombinationen hierfur verantwortlich gemacht wurden Eine immer wiederkehrende Anschauung ist die wohl zuerst von SIDGWICK ausgesprochene, daß durch diese innere Elektronengruppierung Schalen entstehen oder

[1]) C. r 184, 417 (1927).

wenigstens stark bevorzugt werden, die ihrerseits *edelgasartigen* Bau haben und deren Elektronen von den angelagerten wie von den anlagernden Komponenten *gemeinsam* herrühren können. Letzteres ist aber, besonders nach den neuesten Auslassungen Sidgwicks, nicht unbedingt notwendig. Nach diesen letzten Auslassungen entstehen *Metallammoniake* dadurch, daß die Metallionen, die ja keine Valenzelektronen enthalten, die unverbundenen Elektronenpaare der Ammoniakmoleküle auf sich ziehen. In einem Hexammin hat sich das Metallion also mit 12 Elektronen umkleidet. Daß z. B. das Ion $[Cr(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot}$ eine um eine Einheit höhere positive Wertigkeit besitzt als das Ion $[Cr(NH_3)_5Cl]^{\cdot\cdot}$, erklärt sich dann daraus, daß das fortgegangene Ammoniakmolekül ein Elektronen*paar* mit sich genommen hat, während das eintretende Chloratom nur ein Einzelelektron zur Kovalenzbindung beitragen kann. Das andere Elektron muß dann noch von andersher aufgenommen werden, wodurch das Chromatom um eine positive Ladung gekürzt wird.

Daß diese Erklärung die Verhältnisse anschaulicher macht als die alte, nach der das als Ion verlorengehende und in den Kern eintretende Chloratom eine negative Ladung mit einführt, also die Summe der positiven um diese Ladung kürzt, kann nicht behauptet werden. Entschiedene Bedenken muß es aber machen, die Existenz von *Elektronen-Zwölferschalen* als so gesichert hinzunehmen. Für die Elemente der ersten Periode will sich Sidgwick zwar mit der Zahl 8 begnügen, da hier die maximale Koordinationszahl vier sei. Diese Voraussetzung stimmt aber nicht, denn die Salze des *Lithiums* bilden sowohl höhere als Tetrammine sowie Hexahydrate. Auch seine Annahme, daß die Koordinationszahl innerhalb der Wagerechten des periodischen Systems konstant sei, ist nicht richtig. Sie kann z. B. bei Erdalkalien höher sein als bei Alkalien. Unmöglich scheint es, eine mit Sidgwicks Theorie übereinstimmende Deutung der Hydrate von Nichtmetallen, wie Chlorhydrat, zu geben. Hier kann ja weder das Wasser noch das Chlor „Akzeptor" sein, denn selbst wenn man den Wasserstoff des Wassers als solchen annähme, würde die Zahl der Chlorelektronen nicht ausreichen, die nötigen Paare zu bilden.

Als wesentlichsten Beweis dafür, daß die Elektronenzahl auch in den oberen Gruppen 8 übersteigen könne, sieht Sidgwick das *Schwefelhexafluorid* an. In der Tat, wenn man berechtigt ist, dies als Kovalenzverbindung aufzufassen, so wäre hier die Gegenwart von 12 Elektronen als äußere Hülle des Schwefels angezeigt. Aber dieser Charakter des SF_6 ist trotz seiner Reaktionsträgheit und Flüchtigkeit nicht sichergestellt. Die ungewöhnlich hohe Zahl negativer Atome um den relativ kleinen Schwefelkern macht das Molekül zu einem „nußförmigen", dessen Reaktionslosigkeit sehr wohl daher kommen kann, daß die vom Schwefel ausgehenden *Kraftfelder* keinen Ausweg nach außen haben (vgl. Kossel, S. 150).

Wenn übrigens doch auch Sidgwick annimmt, daß die nichtkoordinative Kovalenz bis in die tiefen Perioden hinein von der *Oktettregel* beherrscht wird, so muß man sich wohl fragen, warum die Elektronenzahl in den beiden Kovalenzarten verschieden groß sein darf.

Die Eigenschaft der Moleküle, sonst unverbundene Elektronenpaare zu besitzen, wie auch diejenige, irgendwelche Defekte zu besitzen, ist so verbreitet, daß man wohl noch nicht wagen darf, gerade sie für eine spezielle weitere Eigenschaft, die der Koordinationsbetätigung, verantwortlich zu machen.

War SIDGWICK bei Betrachtung der Metallammoniake vom nackten, edelgasähnlichen Metallion ausgegangen, das er durch Anlagerung von Ammoniak mit Elektronen umkleidete, so spricht T. MARTIN LOWRY ähnliche Ansichten aus, bei denen er jedoch von der Elektronenkonfiguration des noch Elektronen enthaltenden Metallrumpfes ausgeht[1]). Auch nach seiner Meinung vollzieht sich dabei die Bildung der Koordinationsverbindung dadurch, daß das Zentralatom durch Anlagerung von Neutralteilen mittels je eines Elektronenpaares derselben seine Hülle auf die ihm zukömmlichste Elektronenzahl zu ergänzen sucht So besitzt das Kobaltatom in seiner äußeren Schale neun Elektronen, das $Co^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion also deren sechs Wenn dasselbe nun sechs koordinierte Reste bindet, deren jeder ein Elektronenpaar dem Kobaltion zuwendet, so hat sich die Zahl der Außenelektronen des Kobalts auf die Zahl 18 erhöht, welche für die Elemente der langen Perioden eine Grenzzahl darstellt. Eine geringere Elektronenzahl ist erträglich, eine höhere wie sie im $K_4[Co(CN)_6]$ vorliegen würde, in dem das $Co^{\cdot\cdot}$-Ion allein 7 Außenelektronen, im Komplex also 19 hätte, führt aber zu keinem stabilen Gebilde und es erklärt sich also der leichte Zerfall des Kaliumkobaltocyanides in Lösung. In ähnlicher Weise würden sich die koordinativ gesättigten Komplexe der Ionen $Fe^{\cdot\cdot}$, $Rh^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ir^{\cdot\cdot\cdot}$, $Pd^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ und $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ deuten lassen. Es erfolgt also Koordination aus ganz ähnlichen Wirkungen, wie die Vereinigung von Atomen, z. B im NaCl, nur daß es Elektronenpaare sind, die die Schalen ergänzen. Auch hier wird Auffüllung der Elektronenschale bis zu einer stabilen Elektronenzahl angestrebt[2]). Es ist aber nach dieser Theorie die Existenz von Ionen wie $[Li(NH_3)_6]^{\cdot}$ oder $[Ca(NH_3)_6]^{\cdot\cdot}$ doch nicht verständlich, denn es mußten sich hier zwölf Außenelektronen um das Lithium bzw. Calcium scharen, während diese Elemente doch nur deren acht zu halten vermögen. Auch sollte dann z B. das Silber ein höheres Doppelcyanid bilden als $[Ag(CN)_2]'$, da in diesem die Zahl der Außenelektronen erst 14 betragen würde. Schließlich ist selbst die vorübergehende Bildung einer Hülle mit 19 Außenelektronen, wie sie im $[Co(CN)_6]^{\cdot\cdot}$ doch vorliegen würde, überhaupt nicht anzunehmen.

§ 71. Beziehungen zwischen der Elektronenstruktur des Atoms vor und nach der komplexen Bindung. Wesentlich für SIDGWICKS Theorie ist, daß bei Bildung gesättigter Molekülvalenz-Verbindungen eine Elektronenschale entsteht, deren Elektronenzahl gleich derjenigen des Edelgases der auf das Zentralatom folgenden Periode ist

Im einzelnen scheint er seine Ansichten mit der Zeit modifiziert zu haben Anfangs[3]) brachte er die entstehenden Elektronenhüllen in Beziehung zu der Elektronenbesetzung der Schalen nächst den Valenzelektronen, die nach BOHR den folgenden Zahlen entspricht

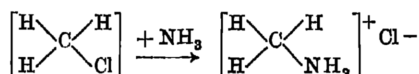
Quantenbahnen	At.-Nr.	1_1	2_1	2_2	3_1	3_2	3_3	4_1	4_2	4_3	4_4	5_1	5_2	5_3	5_4	5_5
He	2	2														
Ne	10	2	4	4												
Ar	18	2	4	4	4	4	—									
Kr	36	2	4	4	6	6	6	4	4	—	—					
Xe	54	2	4	4	6	6	6	6	6	6	—	4	4	—		
Nt	86	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6	4	4

[1]) Chem. Ind 42, 316 (1923) — [2]) Vgl hierzu auch SPIERS, Chem Ind 42, 534 (1923) — [3]) J chem Soc. 123, 725 (1923), Trans Faraday Soc 19, 470 (1923)

Indem jedem Elektron dieser für die Komplexbildung verantwortlichen Bahn in den Molekülverbindungen ein Elektronenpaar entsprechen soll (kovalente Anordnung), erkläre sich so die Koordinationszahl 2 für den Wasserstoff, 4 für die Elemente der ersten kurzen Periode, 6 für diejenigen der zweiten kurzen sowie der ersten langen Periode, und schließlich 8 für diejenigen der späteren Perioden[1]). Diese Koordinationszahlen entsprechen aber vielfach gar nicht den wahren Tatsachen. So hat bereits das Element Lithium der ersten kurzen Periode ganz stabile Molekülverbindungen mit sechs angelagerten Molekülen, auch das Aluminium zeigt in Verbindungen wie $(AlF_6)'''$ oder $[Al(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot}$ die Koordinationszahl 6. Ferner bleibt bei den einwertigen Schwermetallen der späteren Perioden, wie Kupfer oder Silber, die Koordinationszahl auf die Höhe 3 beschränkt, wofür nach SIDGWICKS Theorie gar keine Ursache wäre.

Nach dieser älteren Anschauung SIDGWICKS soll bei der Koordination eine Beziehung der Elektronen des eingelagerten Teils zu denjenigen der inneren Schale des Zentralatoms eintreten, derart, daß entweder Anlagerung unter Bildung eines Oktetts oder einer stärker besetzten Schale mit bis zwölf Elektronen stattfindet oder daß Elektronenaustausch stattgefunden hat.

Diesen Elektronenaustausch denkt sich SIDGWICK z. B. bei der Einlagerung von Ammoniak oder Wasser ähnlich demjenigen, der von Ammoniak und Wasser zur Bildung der Ammonium- bzw. Oxoniumverbindungen führt, Stickstoff bzw. Sauerstoff geben ein Elektron an ein anderes Atom ab und werden vier- bzw. dreiwertig:



Es wird also hier die alte Theorie wieder aufgenommen, daß die Anlagerung dieser Neutralteile mit einer Veränderung der Elektrovalenz des Stickstoffs und Sauerstoffs Hand in Hand geht. Ein Beweis dafür, daß die Anlagerung von Neutralteilen auf Grund einer Elektronenverschiebung erfolgt, wird von SIDGWICK ebensowenig erbracht wie von den früheren Forschern, welche Ammoniakate und Ammoniumsalze in engste Beziehung zu setzen wünschten. Die Einkleidung in das von der BOHRschen Theorie gegebene Gewand gibt dieser Auffassung auch keine neue Stütze, bringt vielmehr eine Reihe weiterer Unklarheiten hinzu und sogar Widersprüche mit dem experimentellen Material; denn die wirklich beobachteten Koordinationszahlen widersprechen oft der Besetzung der Elektronenbahnen.

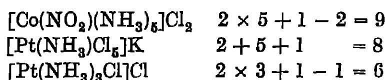
Die effektive Valenz des Zentralatoms, d. h. die Zahl der durch die angelagerten Moleküle ihm zugeführten Elektronen, glaubt SIDGWICK in folgender Weise berechnen zu können. Jedes Ammoniak- oder Wassermolekül beteiligt sich an der Kombination mit zwei Elektronen, einem, das die Bindung mit dem Zentralatom vermittelt, und einem andern, durch dessen Übertritt der Stickstoff bzw. Sauerstoff vier- bzw. dreiwertig wird. Ein koordiniertes Chloratom oder sonstiges einwertiges negatives Radikal fügt nur ein Elektron hinzu, das die Bindung übernimmt[2]). Zuzuzählen zur Valenz des Zentralatoms ist ferner die Zahl der positiven Ladungen,

---

[1]) Vgl auch SIDGWICK, J. chem. Soc. 1924, 1241, 2672.

[2]) Auch nach WELO und BAUDISCH, Nature 116, 606 (1925), bringt jedes Molekül NH_3, H_2O, C_2O_4 und $OC(NH_2)_2$ zwei Elektronen zum Zentralatom hinein, eines durch gemeinsame Bindung und eines durch gänzliche Übertragung, Äthylendiamin und Propylendiamin bringen vier Elektronen hinein. Die einwertigen Radikale CN, NO_2, Cl, SCN usw. bringen ein Elektron durch gemeinsame Bindung in den Komplex; stehen sie außerhalb desselben, so entfernen sie ein Elektron durch Übertragung; ähnlich entfernen SO_3 und SO_4 je zwei Elektronen. K und Na bringen ein Elektron durch Übertragung hinein CO deren zwei durch gemeinschaftliche Bindung, NO schließlich bei Eintritt in den Komplex deren drei, und zwar eines durch Übertragung und zwei durch gemeinsame Verkettung — Daselbst und bei D. M. BOSE, Nature 117, 84 (1926), auch über den Zusammenhang zwischen Magnetismus und Elektronenzahl in Komplexverbindungen.

für den Fall, daß das Komplexion ein Kation ist; abzuziehen ist die Zahl der Ladungen anionischer Komplexionen, z. B.:



$[Co(NO_2)(NH_3)_5]Cl_2$	$2 \times 5 + 1 - 2 = 9$
$[Pt(NH_3)Cl_5]K$	$2 + 5 + 1 = 8$
$[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$	$2 \times 3 + 1 - 1 = 6$

Unter Berücksichtigung dieser Summen und der Zahl der Innenelektronen berechnet SIDGWICK sodann die Zahl der Gesamtelektronen, die dann oft, aber durchaus nicht immer, der in einem Edelgase befindlichen entsprechen soll. Es seien als Beispiel hierfür nur die Verhältnisse bei Acetylacetonaten angeführt. Der Acetylacetonrest steuert zwei Elektronen für die Kovalenz bei, und eines auf Grund seines negativen Charakters, im ganzen also drei. Es treten nun an verschiedene Elemente so viel Moleküle Acetylaceton hinzu, wie aus den in der folgenden Tabelle befindlichen Indizes von A (Acetylaceton) ersichtlich ist. Es ergibt sich alsdann aus der Berechnung, daß hierdurch die Elektronenschalen zu Vierer-, Sechser- bzw. Achterschalen aufgefüllt werden, und zwar beim Beryllium und Bor bis zur Neonschale, bei den Elementen der späteren Perioden dann steigend bis zu stärker besetzten Schalen.

	At.-Nr.			
BeA_2	$4 + 2 \times 3$	$= 10$	nämlich	(2) (4,4)
$[BA_2]X$	$5 + 2 \times 3 - 1$	$= 10$	„	(2) (4,4)
AlA_3	$13 + 3 \times 3$	$= 22$	„	(2) (4,4) (6,6)
$[SiA_3]X$	$14 + 3 \times 3 - 1$	$= 22$	„	(2) (4,4) (6,6)
$[TiA_3]X$	$22 + 3 \times 3 - 1$	$= 30$	„	(2) (4,4) (6,6) (4,4)
ZrA_4	$40 + 3 \times 4$	$= 52$	„	(2) (4,4) (6,6,6) (8,8) (4,4)
CeA_4	$58 + 3 \times 4$	$= 70$	„	(2) (4,4) (6,6,6) (6,6,6) (8,8) (4,4)
ThA_4	$90 + 3 \times 4$	$= 102$	„	(2) (4,4) (6,6,6) (8,8,8,8) (8,8) (6,6,6) (4,4)

Überlegungen über die Anordnung der Elektronen im Sinne SIDGWICKS vgl. R. H. FOWLER[1]). Daselbst wird auch die Frage erörtert, warum es, außer Brom und Jod, stets Elemente der ersten beiden Perioden sind, die koordinativ an Metallkerne gebunden werden, warum die Zinkkomplexe sich dem System SIDGWICKS nicht gut einfügen, warum schließlich Komplexverbindungen mit angeblich unvollständigen Elektronenschalen bestehen. Da die Antworten auf diese Fragen nicht befriedigend ausfallen, in Kürze aber nicht wiederzugeben sind, so seien sie hier übergangen. Vgl. hierzu T. M. LOWRY[2]). – Zur Kritik der SIDGWICKschen Ausführungen vgl. auch C. R. BURY[3]). – J. D. MAIN SMITH[4]) führt eine Reihe theoretischer Einwände gegen SIDGWICKS Theorie an, sowie auch praktische Beispiele dafür, daß sie mit den effektiven Tatsachen vielfach in Widerspruch gerät[5]).

Die zahlreichen Ausnahmen von der Tatsache, daß durch Koordination die Elektronenzahl des nächst höheren Edelgases gebildet wird, geben SIDGWICKS Theorie zweifellos etwas Unbefriedigendes. J. A. V. BUTLER[6]) sucht daher eine andere Lösung der Elektronenfrage in Koordinationsverbindungen darin, daß er die koordinationsbedingenden Elektronen der angelagerten Reste eine besondere Elektronenschale bilden läßt, in der sie alle in gleicher Weise gebunden sind. Diese Schale soll sich zwischen der letzten gefüllten und den Valenzelektronen befinden. Es soll daher z. B. das Ion $[Co(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot}$ nicht, wie SIDGWICK dies annimmt, den Schalenaufbau (2, 8, 18, 8), entsprechend dem Krypton, zeigen, sondern, da

[1]) Trans. Faraday Soc. 19, 466 (1923). – [2]) Trans. Faraday Soc. 19, 480 (1923). – [3]) Trans. Faraday Soc. 19, 480 (1923). – [4]) Chem. Ind. 42, 1073 (1923). – [5]) Vgl. jedoch SIDGWICKS Entgegnung: Chem. Ind. 42, 1203 (1923). – [6]) Trans. Faraday Soc. 21, 349 (1926).

das Kobaltion selbst den Aufbau (2, 8, 14) besitzt, soll es die Struktur (2, 8, 14, **12**) haben, worin die fettgedruckte Zahl die durch die NH_3-Molekule beigetragenen Elektronen bedeutet. Einige Beispiele typischer Komplexe sind nach BUTLER ferner:

Einfaches Ion		Komplex	
$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$	(2, 8, 11)	$[Cr(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot}$	(2, 8, 11, **12**)
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	(2, 8, 13)	$[Fe(en)_3]^{\cdot\cdot\cdot}$	(2, 8, 13, **12**)
$Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	(2, 8, 18, 10)	$[Mo(CN)_8]''''$	(92, 8, 18, 10, **16**)
$Pt^{\cdot\cdot}$	(2, 8, 18, 32, 14)	$[Pt(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$	(2, 8, 18, 32, 14, **8**)

Die so entstehenden Bindungen sind nicht „Kovalenz"-Bindungen, sondern BUTLER gibt ihnen den Namen „Koordinations"-Bindungen. Die maximale „Koordinationsvalenz" soll gleich der Elektronenzahl sein, die sich in der außersten Untergruppe vorfindet, und die nun durch die Koordination verzweifacht wird. Dies wird besonders ersichtlich, wenn man nicht die BOHRsche Elektronenanordnung, sondern die von STONER[1]) und J. D. MAIN SMITH[2]) zugrunde legt.

Der Unterschied zwischen BUTLERS und SIDGWICKS Theorie besteht im wesentlichen darin, daß BUTLER den Eintritt der Koordinations-Elektronen in ein höheres Niveau annimmt als SIDGWICK. Aber auch BUTLERS Theorie steht in starkem Widerspruch mit zahlreichen tatsächlichen Einzelheiten; vor allem damit, daß die Auffüllung der Elektronenzahl zur Edelgaszahl in Wahrheit durchaus nicht die Regel ist und daß die maximalen Koordinationszahlen nicht selten ganz andere sind, als sich nach der SIDGWICK-BUTLERschen Theorie voraussehen läßt. J. D. MAIN SMITH[3]) hat eine Reihe von Einwänden, speziell gegen BUTLER[4]), naher ausgeführt. Wenn die inneren Elektronenniveaus fur die Koordination verantwortlich wären, so sollte Änderung der Hauptvalenz des Atoms keine Änderung der Koordinationszahl bedingen. Diese tritt aber dabei fast stets ein; so hat zweiwertiges Platin die Koordinationszahl 4, vierwertiges aber die Koordinationszahl 6. Weiterhin berücksichtigen diese Theorien in keiner Weise das haufige Auftreten ungerader maximaler Koordinationszahlen, wie es z. B. beim Titan, Zirkon, Hafnium, Niob, Tantal, Molybdan und Wolfram gefunden wird, deren maximale Koordinationszahl 7 ist. Weiterhin ist die von BUTLER bestrittene Moglichkeit, daß die koordination-bedingenden Elektronen im Molekul eine verschiedene Rolle spielen, nach MAIN SMITH durchaus vorhanden, wie schon aus der verschiedenen Stabilität der Abbaustufen z B. eines Ammoniakates hervorgeht. Sodann laßt sich die Forderung SIDGWICKS und BUTLERS, daß die Koordination stets unter der Wirkung eines Elektronenpaares sich betätigt, mit den effektiven Tatsachen nicht in Einklang bringen, wie MAIN SMITH besonders für die Koordination des Wasserstoffs zeigt. Vor allem aber kann sich nach MAIN SMITH keine neue Elektronenschale in einem Atom bilden, ehe nicht das Atom durch Elektronenauffullung die Struktur des nachst hoheren Edelgases erreicht hat.

In einem wichtigen Punkte schließt sich jedoch MAIN SMITH den Theorien SIDGWICKS und BUTLERS an, namlich darin, daß er eine edelgasahnliche Elek-

[1]) Phil. Mag 48, 719 (1924) — [2]) „Chemistry and Atomic Structure" Benn 1924 — [3]) Trans Faraday Soc 21, 355 (1926) — [4]) Dessen Replik· Trans. Faraday Soc 21, 358 (1926).

tronen-Konfiguration der Komplexverbindungen für besonders stabil halt, also auch ein gemeinschaftliches Elektronengebaude fur Zentralatom und koordinierte Reste fur gegeben ansieht. In welcher Weise dies der Fall sein soll, geht aus seinen Anschauungen über die Struktur der gesattigten Komplexverbindungen des zweiwertigen Kupfers, Nickels und Palladiums[1]) hervor:

Unter den Koordinationsverbindungen des zweiwertigen Kupfers spielen diejenigen mit der Koordinationszahl 5 eine besonders große Rolle. Es hat nun das Kupferatom nach MAIN SMITH[2]) die Elektronenschalenstruktur 2, 224, 22 445, 000. Das nachst höhere Edelgas, Krypton, hat die Struktur 2, 224, 22446, 224 Addiert man an das Kupferatom eine vierzahlige Koordinationsgruppe, wie etwa Äthylendiamin-bis-acetylaceton, so werden die äußersten Elektronenbahnen besetzt, und zwar kann, da jede Zahligkeit der Addition von zwei Elektronen entspricht, das komplexe Ion nunmehr die Elektronenform 2, 224, 22445, 224 besitzen. Es unterscheidet sich dann vom Krypton nur dadurch, daß in der vorletzten Elektronenschale ein Defizit von einem Elektron vorhanden ist. Dies Defizit kann durch eine fünfte koordinativ gebundene Gruppe gedeckt werden, die also nur ein Elektron beisteuert, was damit in Einklang stehen soll, daß sie auch leichter wieder abgespalten wird.

Ähnliche Folgerungen ergeben sich fur die Koordinationsverbindungen des zweiwertigen Nickels und Palladiums: Diese Elemente zeigen hauptsachlich die Koordinationszahlen 4 und 6. Die Struktur der Elektronenhülle beim Nickel ist nach MAIN SMITH· 2, 224, 22444, 000. Bei Besetzung von 4 Koordinationsstellen wird sie 2, 224, 22444, 224. Nun ist aber die Struktur des Kryptons (s. oben) davon nur durch einen Mehrgehalt von zwei Elektronen in der vorletzten Schale verschieden. Es können, in Analogie zum Kupfer, daher hier noch zwei Reste koordiniert werden, wenn jeder von diesen ein Elektron beisteuert. Diese beiden Reste sind dann schwacher gebunden als die ersten vier, die mit je 2 Elektronen eingetreten sind. — Analog liegen die Verhaltnisse beim Palladium, nur hat dieses Element als drittinnerste Gruppe die Elektronen 22446 noch uber den Gehalt des Nickels hinaus. Es wird dann durch Koordination mit sechs Resten zur Xenonschale, 2, 224, 22446, 22446, 224, aufgefüllt.

Diese Theorie erklart nicht, warum auch beim Kupfer Verbindungen mit 6 koordinierten Resten auftreten konnen, ferner, warum beim Zink die Verhaltnisse fast genau so liegen wie beim Kupfer, obwohl das Zinkatom doch ein Elektron mehr enthalt. Daß die letztgebundenen Reste schwacher gebunden sind als die ersten, ist ja energetisch auch ohne die Annahme verstandlich, daß bei ihnen die Bindung nur durch ein Elektron vermittelt wird. Sind doch auch die ersten zwei Neutralteile stärker gebunden als der dritte und vierte, obwohl nach MAIN SMITH in beiden Fallen Bindung durch die gleiche Elektronenzahl anzunehmen ist. Weiter ist nur unter Zuhilfenahme neuer und nicht erwiesener Hypothesen verstandlich, warum die Koordinationsgrenze der Verbindungen des zweiwertigen Eisens, Kobalts u. a. m. die gleiche ist wie die des Nickels, wenn die Auffullung der Elektronenzahl auf die des nachsthoheren Edelgases der maßgebende Faktor sein soll.

[1]) GILBERT T. MORGAN und J. D. MAIN SMITH, J chem. Soc. 129, 912, 2021 (1926) — [2]) J. Soc. chem. Ind 43, 323 (1924).

Es scheint vielmehr, daß alle elektronischen Erklarungen hier gezwungen sind, so gut sie sich auch bei Verbindungen von anderem Typus bewahren. Die räumlichen Verhältnisse als grenzbedingend und die elektrischen oder magnetischen Felder als Energiequellen genügen dagegen wohl, um die vorhandenen Tatsachen zu deuten.

Schließlich sind hier die Untersuchungen von H. LESSHEIM, JUL. MEYER und R. SAMUEL[1]) anzuführen, welche sich in ahnlicher Bahn wie diejenigen von MAIN SMITH bewegen, jedoch noch differenzierter sind, insofern sie die von LESSHEIM und SAMUEL supponierte Einteilung der Elektronen in Teiluntergruppen (vgl. S. 221) der Betrachtung zugrunde legen. Die Autoren kommen dabei zu dem Resultat, daß für die Komplexbindung die äußerste, voll aufgefullte Teiluntergruppe verantwortlich ist und daß die Koordinationszahlen in Übereinstimmung mit der in dieser Teiluntergruppe befindlichen Elektronenzahl stehen. Sie schließen dabei übrigens Koordinationsverbindungen wie Hydrate und weniger feste Ammoniakate von ihren Betrachtungen aus, die sie auf in unkristallisiertem Zustande erhaltliche Molekule beschranken. Über die Bindungsart dieser Teiluntergruppen-Elektronen außern sie sich nicht. Mit manchen ihrer Voraussetzungen wird man sich schwer einverstanden erklären konnen, wie z. B. mit derjenigen, daß im Komplex $[BF_4]'$ die Koordinationszahl des Bors zwei beträgt, weil das Fluor in Doppelatomen vorhanden sei. Es scheint nicht unmöglich, daß die von ihnen beobachtete Übereinstimmung von Koordinations- und Elektronenzahl nicht primarer Natur ist, sondern auf direkter Abhängigkeit dieser Zahlen voneinander beruht und daß ein dritter Faktor als gemeinsame Ursache fur das Vorkommen der gleichen Zahlen bei Elektronen und koordinierten Teilen vorliegt, ohne daß die Elektronen selbst die Haftstellen sein mussen, an denen die koordinierten Teile sitzen.

§ 72. „Gemischte Doppelbindung“ bei Molekülvalenz. E. B. R. PRIDEAUX[2]) glaubt schließlich in allen Koordinationsverbindungen gemischte Doppelbindungen im Sinne LOWRYS (vgl. S. 185) annehmen zu konnen. Auf Grund der angeblichen Tatsache, daß die Anwendung der Oktett-Theorie bei Annahme gemischter Doppelbindungen die geringsten Schwierigkeiten mache, gibt er Formeln fur Nitrate, Carbonate, Schwefelsaure, Metallammoniake u a., die solche gemischten Doppelbindungen enthalten Da sie aber nicht genügend begrundet sind, so soll auf ihre nähere Darlegung verzichtet werden.

Keine dieser Theorien, die die Molekulvalenz durch Annahme bestimmter Elektronengebaude erklaren, in denen die Elektronenmäntel der anlagernden und der angelagerten Teile ineinander verwebt sind, vermag also voll zu befriedigen

Theorien über die elektrodynamische sowie uber die magnetische Natur der Molekulvalenz siehe S 324.

[1]) Z. Phys. 43, 199 (1927), Z. anorg Ch 165, 253 (1927). — [2]) Chem Ind 44, 25 (1925)

Elftes Kapitel

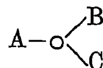
Die Natur der Molekülvalenz II

Die Feldtheorie

Es waren wahrscheinlich die großen Erfolge der Elektronentheorie der Valenz, welche dazu verleiteten, jede Art von Valenz durch Elektronenverschiebung oder -verknupfung erklaren zu wollen. Daß jedoch auch ein Zusammenhalt von Materieteilen bestehen kann, ohne daß bei dessen Lösung eine wesentliche Umordnung der Elektronen an ihren Stammolekulen stattfinden muß, ist klar, wenn man uberhaupt den Materieteilen diskrete elektrische Eigenschalten zuerkennt Es scheint nun gerade für die Molekulvalenz charakteristisch, daß sie ohne tiefgreifende Storung der Einzelwesen, an denen sie sich außert, Platz greifen kann. Die mildeste Form der chemischen Änderung ist aber zweifellos diejenige, die die geringste Elektronenverschiebung bedingt Es sind vor allen Dingen die Ausfuhrungen J. J. Thomsons (vgl. S. 253), welche Ursache und Wirkung der Feldverknupfung von Molekulen in einer Weise darstellen, daß die Annahme des Eindringens von Elektronen in gemeinsame Hullen, die den im vorigen Kapitel wiedergegebenen Theorien zugrunde liegt, bei Molekülbindung nicht nur unnotig, sondern geradezu unwahrscheinlich erscheinen laßt

§ 78. **Ältere Feldtheorien.** Schon vor Thomson hat eine Reihe von Chemikern und Physikern die Ansicht vertreten, daß die Molekülbindung auf der elektrischen Anziehung von Kraftfeldern beruhe. Sie sind aber dem Gedanken noch nicht mit der gleichen logischen Scharfe wie Thomson nachgegangen. Bereits im Jahre 1904 hat Lodge[1]) uber die „Partialvalenzen" Ansichten geaußert, die unsern heutigen durchaus nahestehen Als Sitz der Valenz betrachtet er Elektronen, die sich nach dem Gesetz des umgekehrten Quadrates der Entfernung beeinflussen und zwischen denen sich ein aus zahlreichen Linien bestehendes, gleichmaßig gebautes Kraftfeld hinzieht Bei Vereinigung entgegengesetzter Ladungen laufen die Linien von einem zum andern Konstituenten und jede chemische Bindung stellt ein Bundel oder Feld solcher Linien dar. Bringt man jedoch Ladungen und andere Felder in die Nahe, so wenden sich einige Kraftfaden oder -fuhler zu dem neuen Feld hin.

Im Gegensatz hierzu sieht H Kauffmann[2]) den Sitz des Valenzfeldes im Elektron selber. Ein solches, das zwei Atome verkettet, außert auch noch Kraftfeldwirkung gegenuber einem dritten oder noch weiteren Atomen, im Sinne von:



auf die es „Nebenvalenz"-Wirkung ausubt. Das Elektron selbst ist also hier der Kitt, der die Nebenvalenzbindung ermoglicht.

Naher der heute noch zulassigen Auffassung kommt J. Stark[3]), indem er ganz allgemein die am Atomaußeren befindlichen Kraftfelder für eine Verkettung

[1]) Nature 70, 176 — [2]) „Valenzlehre" Stuttgart 1911. S. 534 — [3]) Jb Rad 5, 124 (1908); 6, 169 (1909)

der Atome verantwortlich macht. Wenn auch seine speziellen Vorstellungen vom Bau des Atoms und Moleküls (vgl S. 86) heute nicht mehr haltbar sind, so ist es doch sein Verdienst, mit ganz besonderer Energie auf das unerlaßliche Auftreten von Kraftfeldern an der Atom- bzw. Moleküloberfläche hingewiesen zu haben, die auch heute bei den höher entwickelten Kenntnissen noch immer und erst recht als vorhanden anzuerkennen sind. Wie nach STARKS Meinung die Kraftfelder am Molekulaußeren entstehen, ist S. 86 geschildert worden. Sind aber einmal an mehreren Orten Kraftfelder vorhanden, so bedarf es nur einer räumlichen Annäherung, aber keiner neuen Elektronen mehr, um dieselben zu verketten. Wahrend die Hervorrufung von Kraftfeldern innerhalb eines Molekuls eine Folge der Einwirkung der Atome im Molekul aufeinander ist (der „innermolekularen" Bindung), müssen diese Kraftfelder, einmal bestehend, auch mit denen anderer Moleküle in Beziehung treten („gruppierende" Bindung), wodurch Aggregate mehrerer Moleküle gebildet werden STARK stellt sich vor, daß an einzelnen Teilen der Moleküloberfläche solche Kraftfelder sich besonders weit herauswolben („Valenzhaken") und daß mit Hilfe solcher Stellen die Verkettung mehrerer Moleküle erfolgt. Diese Valenzhaken sind voneinander verschieden, so wie eben die Kraftfelder ja einen verschiedenen Bau haben können. Die Verschiedenheit kann von der Form, aber auch von der Art der Ladung abhangen, indem manche mehr nach der Seite ihrer negativen, andere mehr nach der Seite ihrer positiven Ladung nach außen gedrängt sind Die Valenzhaken zweier verschiedener Molekule werden sich daher nicht unterschiedslos vereinigen, sondern nur dann erhebliche Verkürzung der Kraftlinien, also feste Bindung ergeben, wenn sie zueinander passen. Daher wird nicht jedes Molekül jedes andere binden konnen, und es wird eine stetige Reihe der Bindungsfestigkeit von Molekülverbindungen vorliegen. Wenn auch die gruppierende Bindung weniger fest ist als die innermolekulare, so wird es doch infolge dieses stetigen Überganges in der Haltbarkeit Verbindungen geben, in denen man mit gleichem Recht die eine wie die andere Bindungsart annehmen kann, z B. die Verbindungen des Ammoniaks mit Säuren. Man kann dem wohl noch hinzufügen, daß auch durch gruppierende Bindung ein Hinüberziehen von Elektronen eines Atoms aus einem Molekül zu einem solchen im anderen Molekül stattfinden muß, wodurch der Unterschied zwischen den beiden Bindungsarten noch mehr verschwindet.

Auch die Beeinflussung der chemischen Eigenschaften eines Moleküls durch Komplexbindung, „gruppierende" Bindung, ergibt sich als selbstverstandliche Folgerung. Da diese Bindung durch die äußeren Kraftfelder erfolgt, welche dabei deformiert werden, so wird als Ruckwirkung auch eine Deformation der innermolekularen Kraftfelder eintreten. In der Tat werden ja die Stabilitatsverhaltnisse eines Molekuls durch Komplexbindung weitgehend verandert. Ein Einwand, den A. WERNER gegen die STARKsche Theorie erhebt, kann in diesem Sinne als erledigt gelten. WERNER[1]) nimmt namlich daran Anstoß, daß keine Loslosung der koordinierten Radikale vom positiven Atom stattfinde, wenn sich das Elektron von ihm entfernt (was bei Umsetzungen des Anions eintritt), obwohl doch gerade die an die positiven Atomstellen hinstrahlenden Kraftlinien des koordinierten Teiles die Neben-

[1]) Z Elektroch. 17, 604 (1911)

valenzbindungen darstellen. Aber es tritt ja in der Tat bei Wechsel des Anions eine andere Bindungsintensität des Neutralteils durch das Kation auf; wenn dieser nicht gänzlich vom Anion mitgerissen wird, so rührt dies daher, daß sich an Stelle des abgerissenen Anions ein anderes setzt, das ja gleichfalls den Neutralteil wieder beeinflußt. Auch bei der elektrolytischen Dissoziation kann der Neutralteil ruhig beim Kation beharren, weil statt der ursprünglichen Kraftfelder andere auftreten, die ihn gleichfalls binden.

Nicht notwendig und sicher unrichtig ist dagegen die Folgerung STARKS, daß die Zahl der Valenzhaken eines Moleküls (beim Wasser wie beim Ammoniak bestehen deren sechs) die Voraussetzung der Existenz der Koordinationszahl ist. Abgesehen davon, daß die Tatsachen dem widersprechen — denn weder Wasser noch Ammoniak zeigen die Koordinationszahl sechs —, kann man doch wohl annehmen, daß an einem sehr großen Teil der Moleküloberfläche Valenzfelder herausquellen, deren jedes unter Umständen sogar mehr als ein Fremdmolekül zu binden vermag; ob eine solche Bindung stattfindet, wird wesentlich davon abhängen, ob die betreffende Zahl von Molekülen wirklich räumlich zur Berührung kommen kann, also auch mit der „Bedeckungszahl" (S. 277) der Kernatome in Beziehung stehen.

Wenn die Affinität eine im Sinne WERNERS (vgl. S. 65) vom Zentrum des Atoms ausgehende, nach allen Seiten gleichmäßig wirkende anziehende Kraft ist, so ist nicht einzusehen[1]), weshalb diese Kraft nach genau ganzzahligen, bestimmten Verhältnissen verbraucht werden soll. Man kann vielmehr annehmen, daß bei jeder Betätigung bestimmte Kraftreste unbetätigt bleiben, die bei jedem Atom, je nach der Natur der mit ihm verbundenen anderen Atome, verschiedene Werte annehmen und so zur Ausbildung von „Restfeldern" Veranlassung geben. Diese „Restfelder" (nahezu identisch mit KOSSELS „Streufeldern") können auch[2]) durch im Sinne von J. STARK „gelockerte" Valenzelektronen bedingt werden, also von freien, nicht an bestimmte Atome gehefteten Kraftlinien, die von einzelnen Valenzelektronen ausgehen. Diese Kraftlinien heften sich an die Atome der anderen Komponenten der Molekülverbindung an, indem auch diese wieder Kraftlinien auf das erste Molekül zurücksenden. Die Bildung einer bestimmten Verbindung findet dann statt, wenn die elektrischen Gegensätze ein bestimmtes Maß überschreiten. Die Dichtigkeit der Restkraftfelder hängt von der speziellen Natur der Atome oder Atomgruppen ab, so daß diese Gruppen geradezu als Träger des Restkraftfeldes aufgefaßt werden können, und zum Teil für den polaren Charakter der Verbindung bestimmend sind.

Die Feldtheorie der Nebenvalenz ist, man möchte sagen stillschweigend, von vielen Chemikern angenommen und benutzt worden, ohne daß sich dieselben über ihre Einzelheiten weitergehend Rechenschaft zu geben versuchten. Nur in wenigen Fällen wurde sie etwas näher diskutiert. So betrachtet DE BOISSOUDY[3]) die Molekülvalenz als hervorgerufen durch die gegenseitige Beeinflussung der Kraftröhren, die in den verschiedenen Molekülen liegen. Eine nähere Begründung gibt er nicht. Da er die Energie der Nebenvalenzbindung als eine Restenergie nicht ganz neutrali-

[1]) R. KREMANN, Die Restfeldtheorie der Valenz. Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge 27, Heft 2—6, 57 (1924). — [2]) Vgl. R. KREMANN und G. GRASSER, Monatsh. 37, 723, 761 (1916). — [3]) Rev. gén. sciences pures appl. 32, 498 (1921).

sierter ionischer Bindungen ansieht, so ist ersichtlich, daß er genaue Klarheit über den Gegenstand nicht besitzt. Eine Restenergie ist sie allerdings und von KREMANN, WEISSENBERGER und anderen erfolgreich als solche behandelt, jedoch nicht solche, die ein Bruchstück polarer Betatigung darstellt. Worin sie besteht, wurde wohl am klarsten von J. J. THOMSON gezeigt[1]), dessen ausführliche Abhandlung das wichtigste Übergangsglied zu der Reihe derjenigen Valenzbetrachtungen bildet, die auch unsern heutigen Anschauungen noch entsprechen. (Vgl auch S. 83, 92, 129.)

§ 74. **THOMSONs Feldtheorie.** Die Tatsache, daß bei jeder Valenzbetatigung, sei sie auch in erster Linie auf Elektronenaustausch zurückzuführen, elektrische Kraftfelder auftreten, und daß solche Kraftfelder auch im unverbundenen Atom vorhanden sein mussen und ihrerseits Valenzbetätigung hervorrufen können, wird hier als wesentliche Ursache der Verbindungsfahigkeit in den Vordergrund geschoben. Schon das Einzelatom ist ein Bipol (electrical doublet), da es positive und negative Bestandteile besitzt. Auch wenn die Betrage positiver und negativer Elektrizität im Atom gleich sind, so können sie sich in ihrer Wirkung nach außen doch nicht ganz aufheben, weil sie an verschiedenen Stellen des Atoms lokalisiert sind. Es wird sich von ihnen aus ein Kraftfeld ausbreiten, welches das Atom nicht gleichförmig umgibt. Diese Kräfte werden sich nicht nur gegenuber solchen Atomen außern, die im gleichen Molekül liegen, sondern auch gegenuber andern Molekulen und sie werden die Erscheinungen der Oberflachenspannung, der Kohasion, latenten Verdampfungswärme und der Harte fester Verbindungen bedingen, die hier in enge Beziehungen zur Valenz gebracht werden. Diese Kräfte werden nicht nach jedem beliebigen Radius des Atoms gleichartig wirken, so dessen Orientierung abhangen, denn das wirksame Elektron befindet sic im Mittelpunkte des Atoms. Nur bei Benutzung eines Durchschnittswertes kann man die Affinität des Atoms nach allen Seiten hin als gleichartig betrachten und die zwischen den Atomen einer Verbindung AB herrschende Kraft kann dann durch die Formel $C_A C_B \varphi(r)$ wiedergegeben werden, worin C die charakteristischen Parameter der beiden Atome und $\varphi(r)$ eine Funktion der beiden Atomradien darstellt Die zwischen zwei Molekülen AB und CD wirkende Kraft ist dann gleich $(C_A + C_B)(C_C + C_D)\varphi(r)$ zu setzen, worin nach Ausführungen, die bereits SOUTHERLAND[2]) gegeben hat, C die elektrischen Momente der vier Atome darstellt und $\varphi(r)$ proportional ist der umgekehrten vierten Potenz des Abstandes zwischen den Molekülen AB und CD. Die Werte dieser elektrostatischen Momente sind von der Großenordnung 10^{-18} und sie sind nach SOUTHERLAND für die nichtmetallischen Elemente proportional dem Atomvolum, für die metallischen proportional dem Atomdurchmesser[3])

Die vom Molekul AB ausgeubte Kraft kann nur dann als das geometrische Mittel zwischen den Kraften seiner, selbst noch Bipole darstellenden Hauptpole A und B aufgefaßt werden — Krafte, die von Atom-Bipolen konstanten Momentes in A und B herruhren —, wenn A und B elektrisch neutral sind, d. h. wenn in keinem eine Elektrizitätsart uber die andere im Überschuß ist.

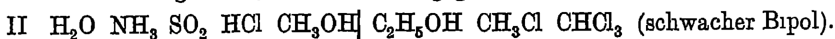
[1]) Phil Mag. (6) 27, 757 (1914) — [2]) Phil Mag. (5) 39, 1 (1895).

[3]) Ähnliche Methoden zur Berechnung der Kräfte zwischen den Atomen vgl. auch EINSTEIN, Ann. Phys (4), 513 (1901). KLEEMAN, Phil Mag. (6) 18, 491 (1909)

Denn wenn etwa A einen Überschuß an positiver Elektrizität, B also den entsprechenden an negativer hätte, so würde ein neuer Bipol mit den Polen A und B vorliegen, dessen Ausdehnung und daher Kraftäußerung vom Abstande zwischen den Atomen A und B abhängig ist. Das Kraftfeld ist eben nicht nur von den Einzelatomen abhängig, sondern auch von der Art, wie diese im Molekul vereinigt sind. Demgemaß sind die chemischen Verbindungen bezüglich weiterer Valenzbetätigung in zwei Klassen zu teilen: eine, deren Molekule durch Ladungsausgleich elektrisch neutral sind, und eine andere, in der sie nach außen noch eine Ladung zeigen, solche, in denen das Molekül einen Bipol darstellt, werden zu weiterer Valenzbetätigung geeigneter sein als diejenigen, in denen der Bipol nur im Einzelatom liegt, und sie werden auch die Eigenschaften der Oberflachenspannung usw. in hoherem Maße besitzen. Es läßt sich zeigen, daß die Molekule


I H_2 O_2 N_2 He Cl_2 CO CO_2 CS_2 CCl_4 C_6H_6 CH_4 N_2O

zur ersten Klasse gehoren, zur zweiten dagegen die Moleküle


II H_2O NH_3 SO_2 HCl CH_3OH| C_2H_5OH CH_3Cl $CHCl_3$ (schwacher Bipol).

Ein Molekül wird sein stärkstes Kraftfeld zwischen den Atomen, ein schwächeres in seiner Umgebung haben; es wird im allgemeinen Valenz gegenüber einem einzelnen Fremdatom nicht betatigen, weil das Atom wenig Kraftlinien nach außen sendet, sondern seine beiden Pole im Innern tragt. Dagegen kann Valenz gegenüber anderen Molekülen bestehen, besonders gegenüber solchen der obigen Gruppe II, weil diese ihre Bipolnatur infolge Streuung des Kraftfeldes auch nach außen zeigen. So erklart sich die Valenz von Molekül zu Molekül, wie sie z B. in Doppel- und komplexen Verbindungen auftritt. Solche Anlagerung muß dann auch im primaren Molekul Kraftfeldverschiebung hervorrufen, und hierdurch steigt die Moglichkeit weiterer polarer Betatigung der Einzelatome, die, wenn die angelagerten Molekule Losungsmittel sind, zur elektrolytischen Dissoziation fuhren kann, jedoch auch wenn der feste Zustand erhalten bleibt, zu einer Umordnung der Atome (Reaktion) Veranlassung geben kann. Diese Folgerung steht ja in bestem Einklang mit den beobachteten chemischen Tatsachen, z. B der „Starkung" der Ionen durch Komplexbildung (Abegg, S. 226).

Valenzbetatigung zwischen zwei Molekulen A und B, fuhrend zu einer Anlagerungsverbindung AB, wird dann moglich sein, wenn die elektrischen Momente dieser Bipole, M und M', der trennenden Kraft der Temperatur mindestens das Gegengewicht halten. Bezeichnet d die Entfernung zwischen den Zentren der Bipole A und B, so ist die Wirkung dieser Momente gleich $2MM'/d^3$ d ist von der Großenordnung 10^{-8} cm und M, wie oben ausgefuhrt, von derjenigen 10^{-18}. Daher ist $2MM'/d^3$ von der Großenordnung 10^{-12} Erg. Kennt man die Momente der Streuungsfelder, so laßt sich berechnen, ob und bei welchen Temperaturen noch Valenzbetatigung eintreten kann

Fur die relative Energie, mit der ein Molekül das erste, zweite, dritte usw. angelagerte Molekul zu binden vermag, ergibt sich folgendes. Es sei zunachst angenommen, daß die Valenzbetatigung von A gegenuber einem Molekul B statthat, wie steht es dann mit derjenigen gegenuber einem zweiten Molekul von B? Naturlich beansprucht das erste Molekul, solange es allein ist, den kraftigsten Teil

des Streuungsfeldes von A. Ein zweites B-Molekül muß sich also mit einer schwächeren Stelle begnügen, wozu noch die Abstoßung durch das erste Molekül B tritt. Da aber Umlagerung des Feldes eintreten muß, so wird das erste B von seinem bevorzugten Platz verdrängt, d. h. in AB_2 wird keines der beiden B so fest gebunden sein wie das B in AB. In einer Verbindung AB_3 wird die Bindung noch schwächer sein, in AB_n schließlich wird sie durch die Temperaturenergie gelöst werden können. Es ergibt sich hieraus der später experimentell festgestellte Satz, daß die Bindungsenergie neugeketteter Moleküle mit der Zahl der schon vorhandenen immer geringer wird. Auch eine Berechnung der Zerfallstemperaturen würde möglich sein, wenn man die Intensität der Kraftfelder kennt. Da übrigens in einem Molekül $(\alpha\beta)$ mehrere verschieden starke Kraftfelder auftreten können, so wird auch hiervon die Bindungsart und -gruppierung beeinflußt sein. Sind diese Felder symmetrisch, so wird auch die Bindung nach $B—\widehat{\alpha\beta}—B$ symmetrisch sein. Sind α und β gleich stark, so werden bei Zutritt von mehr B-Molekülen sich diese gleichsam in symmetrischen Bündeln anlagern, sind sie aber ungleich stark, so ist die Valenzbetätigung unsymmetrisch.

Bei größerer Entfernung zwischen B und $\widehat{\alpha\beta}$ kommt diese unsymmetrische Wirkung weniger in Frage, die Anziehung geht gewissermaßen von einer Einheit aus und ist vom Produkt der Ladungen und der Entfernung abhängig. Bleibt aber B nahe bei $\widehat{\alpha\beta}$, so muß die Anziehung durch α bzw. β, auch bei gleicher Ladung derselben, von deren Radius abhängen, denn das kleinere Kraftfeld wird intensiver wirken. Hierdurch wird das Gesamtfeld von $\alpha\beta$ unsymmetrisch und B wird zur Anlagerung eines der beiden Atome bevorzugen, das eine der Atome kann also eventuell die Komplexverbindung bilden, das andere nicht. Symmetriemangel im Kraftfeld wird demnach durch Größenverschiedenheit der Atome bedingt. Für diese Theorie, die sich später glänzend bestätigt hat (vgl S. 281), führt THOMSON die Tatsache an, daß die Metalle großen Atomvolumens im allgemeinen leichter Ionen bilden als diejenigen kleinen Volumens, weil sie ihre Außenelektronen infolge der größeren Entfernung vom Kern weniger festhalten; ferner die Tatsache, daß die Elemente kleinsten Atomvolumens zur Komplexbildung besonders befähigt sind.

Auch Symmetriemangel im anzulagernden Molekül B muß die Art der Anlagerung beeinflussen, überwiegt nach außen hin das negative Ende des Kraftfeldes von B, so wird es das positive Ende von A aufsuchen, und wenn sich z. B. Wasser an einen bestimmten Pol eines anderen Moleküls anlagert, so können darum andere „Neutralteile" sehr wohl den entgegengesetzten Pol aufsuchen. Am leichtesten wird sich solche Anlagerung zweier Moleküle aneinander vollziehen, wenn beide nach außen hin Kraftfelder besitzen, es ist aber auch sehr wohl denkbar, daß eine derartige Kraftfeldstruktur schon bei einem Molekül zur Anlagerung genügt, denn es wird, wie oben erwähnt, das zweite zur Entwicklung eines vorher nicht vorhandenen Außenfeldes veranlassen, wenn es in seine Nähe gerät.

Mag man diese Ausführungen THOMSONs für richtig oder falsch halten — die gänzliche Ignorierung, welche ihnen (wie übrigens fast in gleicher Weise den S. 83, 92, 129 wiedergegebenen über die Hauptvalenz) von chemischer Seite widerfahren

ist, ist keinesfalls gerechtfertigt. Wollte man sie nicht anerkennen, so hatte man sie anfechten müssen. Statt dessen wurden phantastische Kombinationen über die Elektronengruppierung in Molekülverbindungen gemacht, wie sie im vorigen Kapitel geschildert wurden, ohne daß man es fur der Muhe wert hielt, die Grunde anzugeben, welche etwa die allgemeine Annahme der THOMSONschen Auffassung als untunlich erscheinen ließ

Neuerdings hat sich J. J. THOMSON[1]) nochmals mit Entschiedenheit zugunsten der Kraftfeldtheorie und gegen die Übertragung von Einzelelektronen beim Aufbau der Koordinations- und Molekulverbindungen ausgesprochen, indem er in fast populärer Weise seine Ansicht darlegt Gewiß ist es richtig, daß z. B ein Calciumatom nicht mehr als zwei Chloratome negativ aufladen kann, aber dies besagt nicht, daß ein doppelt geladenes Calciumatom nicht doch mehr als zwei Chloratome infolge seiner Anziehungskraft in stabilem Gleichgewicht festhalten kann. Man muß wohl unterscheiden zwischen der maximalen positiven Ladungszahl, die das Atom erwerben kann, und der maximalen Zahl negativer Systeme, die es im Besitz seiner maximalen Ladung um sich herum zu versammeln vermag. Es laßt sich auch durch Rechnung zeigen, daß die letztere die Ladungszahl ubersteigen kann. Wenn auch das Calciumatom selbst hochstens zwei Chloratome laden kann, so kann es doch auch noch ein drittes im Bereich seiner elektrostatischen Anziehung halten, wenn dies dritte durch einen anderen Einfluß elektrisch aufgeladen ist Es kann so ein System $\overset{+}{Ca}\overset{-}{Cl}\overset{-}{Cl}\overset{-}{Cl}$ entstehen, das naturlich eine negative Ladung zeigt und nicht frei existieren kann, jedoch bei der Elektrolyse oder in geladenen Gasen nachweisbar ist Es können auch elektrisch neutrale Verbindungen auftreten, in denen das Calcium von mehr als zwei Systemen umgeben ist. Denkt man sich ein Molekul von erheblichem elektrischem Moment in die Nahe des Calciumchlorides gebracht, z. B. ein Wassermolekul, so wird sich dessen negatives Ende dem Calciumatom zuwenden, wahrend sein positives sich von ihm abwendet, wie Figur 81 zeigt

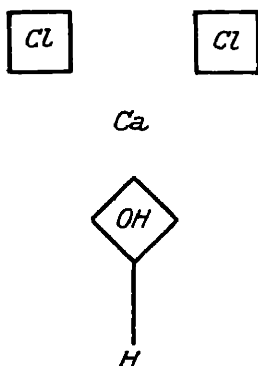


Fig. 81 Wasseranziehung durch ein Salzmolekul nach THOMSON

Das Gesamtsystem ist elektrisch neutral und kann unter normalen Bedingungen frei existieren Es wird durch Krafte vom gleichen Typus zusammengehalten, wie sie im $CaCl_2$-Molekul vorhanden sind

Auch in THOMSONS Theorie spielt die Elektronenanordnung der Neutralteile um das Zentralatom insofern eine Rolle, als er annimmt, daß die dem Zentralatom zugewendeten Elektronen ihrerseits Achterschalen um dasselbe bilden. Die Kraftfelder haben also eine richtende Wirkung auf die Elektronen im einzelnen, nicht nur auf die gesamten Gegenkraftfelder. Es wurde dies allerdings dazu fuhren, bestimmten unter sonst gleichartigen Elektronen eine besondere Rolle zuzuerteilen, was vielleicht nicht unbedenklich ist

[1]) J. Franklin Inst 195, 776 (1923)

§ 75. Feldtheorie der Komplexverbindungen. Auch in W. KOSSEL[1]) findet die Feldtheorie der Molekülverbindungen einen Vertreter, wenn auch nach anderer Richtung hin als der THOMSONschen. KOSSEL, der ja sehr energisch die WERNERsche These verficht, daß die vom Atom ausgehende Kraft als dessen Gesamtheit angehörig und nicht nach speziellen Teilen orientiert gedacht werden darf (vgl. S. 100), überträgt dies auch auf Atomaggregate. Graphisch läßt sich z. B. die Konstitution komplexer Verbindungen nach KOSSEL wie folgt ausdrücken:

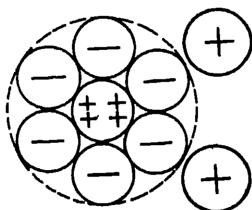


Fig 82.
K_2PtCl_6 nach KOSSEL

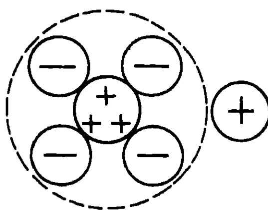


Fig 83
$KAuCl_4$ nach KOSSEL

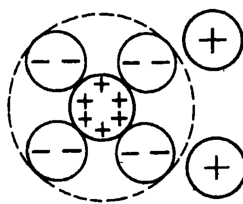


Fig 84
K_2SO_4 nach KOSSEL

Der gestrichelte Kreis bedeutet, daß das in ihm Befindliche als zusammenhängendes Ganzes betrachtet werden muß. Hierdurch wird in der Schreibweise der Unterschied zwischen einwertigen und mehrwertigen angelagerten Atomen aufgehoben; ob es im K_2PtCl_6 einwertige Chloratome, oder im K_2SO_4 zweiwertige Sauerstoffatome sind, die an den Kern gelagert sind, das macht für den Gesamtbau keinen Unterschied, und während in den alten Strukturformeln, in welchen die Valenzen durch Striche, d. h. an das Atom lokalisierte Einzelkräfte, wiedergegeben werden, die Frage der Bindung häufig zweifelhaft ist (z. B. an welche der vier O-Atome sind in der Schwefelsäure die H-Atome gebunden?), so besteht hier keine Möglichkeit verschiedenartiger Auslegung. Alle H-Atome gehören zu allen O-Atomen gemeinsam. — Dazu ist allerdings zu bemerken, daß die KOSSELsche Formulierung eben auf Feinheiten des Atombaues gar nicht eingehen will, bei stärkerer Verwischung der Feinheiten erscheint dann natürlich leichter alles zutreffend.

Bei KOSSEL findet übrigens die Feldbeziehung der Atome zueinander eine Ausdehnung, die kaum noch übertroffen werden kann. Im Ammonium sieht er, sicherlich mit vollem Recht, alle vier Wasserstoffatome als gleichwertig an, unabhängig davon, ob sie aus dem Bruchstück „Ammoniak" stammen oder unter gleichzeitiger Aufladung aus einem aufgenommenen Säure-Ion. Auch der Säurerest soll allen vier Wasserstoffatomen gegenüber die gleiche Rolle spielen. Die „Nebenvalenz" hat also mit der Ergänzung des Elektronenringes auf dessen Höchstzahl nichts zu tun, sie wird durch die elektrostatische Anziehung des Moleküls im ganzen bedingt, findet aber dennoch eine Begrenzung, wohl durch die Lagerungsmöglichkeit in der „ersten Sphäre". Die „Wertigkeit" des in Nebenvalenzbindung angelagerten Moleküls spielt bei dieser Begrenzung keine Rolle, wenigstens keine an sich ausschlaggebende. Sind gleichartige Atome teils durch Haupt-, teils durch Nebenvalenzbindung des gleichen Atoms gebunden, wie die Wasserstoffatome durch

[1]) Ann. Phys. (4) 49, 230 (1916).

den Stickstoff des Ammoniums, so können sie gleichwohl im fertigen Komplex gleichwertig dastehen, wie eben für den Wasserstoff im Ammoniumkomplex gezeigt.

In Verbindungen, wie $[PtCl_6]K_2$ z. B., besitzen sämtliche Cl-Atome den gleichen Charakter, sie sind ganz gleich an das Pt gebunden und zu diesem auch völlig symmetrisch. Sobald Haupt- und Nebenvalenzen einmal nebeneinander fungieren, besteht kein Unterschied mehr in ihrer Funktion, „so daß jede Hypothese, die einen Unterschied der Kraftarten annimmt, in Schwierigkeiten gerät". Obgleich im Komplex $[PtCl_6]''$ das Pt-Atom nur vier Elektronen an vier Chloratome abgegeben hat, gesellen sich ihm doch noch zwei weitere hinzu, die den früheren gleichberechtigt werden, durch die nun aber der ganze Komplex zwei negative Ladungen erhält, mit denen er die K-Atome bindet. Es sind in den komplexen Ionen also keine „Valenzstellen" mit Elektronen „abgesättigt", die über die Hauptvalenz hinzutretenden Cl-Atome vermögen vielmehr, gerade weil sie in der Verbindung mit Kalium schon polar sind, sich dem vierwertig aufgeladenen Platin zu nähern. Diese Anschauung läßt sich leicht auf Komplexbildner aller Wertigkeitsstufen ausdehnen.

Interessant sind die Vorstellungen, die sich Kossel über die Stärke des Valenzfeldes an verschiedenen Stellen der komplexen Verbindung macht. Es liegt im Charakter einer solchen dissoziierbaren Verbindung, daß die Valenzfelder in ihr verschiedene Stärke besitzen. Im Ammoniumchlorid z. B., wo der Stickstoff und das Chlor negative Bestandteile bilden, während die äußere Neutralität durch den positiven Wasserstoff wiederhergestellt wird, ist das Valenzfeld des Stickstoffs stärker als das des Chlors. Seine elektrostatische Überlegenheit rührt erstens von der höheren Aufladung (höheren Valenzzahl) her, zweitens von seinem geringeren Radius (kleineren Volumen). Während Stickstoff wie Chlor um den Wasserstoff „konkurrieren", der seinerseits „strittig" ist, entsteht doch durch die größere Stärke des Stickstoffs das Ion NH_4. Ganz allgemein ist das Kernatom des Komplexes also das „stärkere" der konkurrierenden, es ist, gleiche Wertigkeit vorausgesetzt, dasjenige von kleinerem Radius und, gleichen Radius vorausgesetzt, dasjenige von höherer Wertigkeit. Die hieraus zu ziehenden Folgerungen über die Existenzfähigkeit von Komplexen im speziellen vgl. S. 282.

Auch nach Ralph R. Wyckoff[1]) entstehen Molekularkomplexe durch Wirkung der Kraftfelder ihrer Komponenten aufeinander, sei es, daß die Komponenten aus neutralen Molekülen bestehen, sei es, daß eine derselben ein Ion ist. Ein Molekül, das Neutralteil eines komplexen Ions werden will, muß erstens starke Streufelder besitzen, zweitens muß es selbst geringe Neigung zur elektrolytischen Dissoziation haben. Es muß seinen Eigenschaften nach daher zwischen den S. 161 als „molekülbildende" und als „polare" bezeichneten Verbindungen liegen. Am Beispiel des Silbercyanids zeigt Wyckoff die Eigenschaften, die ein solcher Neutralteil besitzen soll.

In Valenzverbindungen wie Magnetit, $Fe^{\cdot}Fe_2O_4$, sowie im Diamant, Carborundum, vielen Oxyden und Sulfiden sind die Einzelbestandteile nicht wesentlich durch ihren elektrischen Charakter verschieden. Hier sind infolgedessen keine ausgesprochen in sich geschlossenen Gruppen vorhanden, sondern der Kristall hält mit Hilfe der Kraftfelder zusammen, so daß er als ein einziges chemisches Individuum erscheint.

[1]) Pr. Acad. Washington 9, 565 (1919).

§ 76. Versuch einer befriedigenden Deutung verschiedener Komplextypen im Lichte der Feldtheorie der Molekülvalenz. Die Feldtheorie der Molekülvalenz, angewendet auf die Struktur der Komplexverbindungen, scheint mir zu folgender Auffassung der „Komplex“- und „Nebenvalenzverbindungen“ zu führen, die sich zwar an die älteren Theorien anlehnt, aber doch wohl zum ersten Male eine glaubhafte und leidlich erschöpfende Erklärung für die Natur aller Arten dieser Verbindungen zu liefern vermag.

Wir denken uns in einer Verbindung wie $[Me(H_2O)_x]R_y$ das Zentralatom, Me, etwa in ionisierter Form, in der äußeren Hülle von seinem Elektronenoktett umkleidet. Selbstverständlich sind dessen Elektronen nicht ruhend anzunehmen, sondern in der bekannten Bewegung, doch können die Wirkungsmittelpunkte ihrer Bahnen als besonders ausgezeichnete Energiestellen besonders in Betracht gezogen werden und in ihnen mag etwa je eine Oktettecke gesehen werden. An diesen Ecken tritt demnach die negative Wirkung der Atomteile besonders hervor; an den Mittelpunkten der Würfelflächen der Oktetts ist diese negative Wirkung am schwächsten. Vielleicht ist sie hier unter dem Einfluß des Atomkerns geradezu zu einer positiven geworden. Jedenfalls ist das Atom von Kraftfeldern umgeben, die sechs stärkst positive Pole, entsprechend der Mittelpunktslage der sechs Würfelflächen, besitzen. Diese Anschauungen können natürlich vom Oktett auf jede andere Elektronenanordnung übertragen werden. Die gewiß oft vorkommende Oktettanordnung wird im folgenden nur als Paradigma behandelt.

Tritt nun ein Molekül, wie H_2O oder NH_3, das einen Bipol darstellt (und sehr zahlreiche Moleküle sind ja Bipole), an das Zentralatom, so werden seine negativen Pole, hier also Sauerstoff bzw. Stickstoff, von den sechs Würfelflächenmittelpunkten angezogen. Sie lagern sich in der Stellung von Oktaederecken um das Zentralatom. Es erklärt sich so die Koordinationszahl sechs, oder, wenn das Zentralatom ein Tetraeder bildet, die Koordinationszahl vier. Die Koordinationszahl sechs kann nicht überschritten werden, wenn die sechs Neutralteile das Zentralatom bereits völlig umhüllen (vgl. Kap. XII), lassen sie dagegen genügend Platz für den Zutritt weiterer Neutralteile, so können sich auch deren mehr als sechs um das Zentralatom herum gruppieren, da ja die Kraftfelder nicht nur an den Würfelflächenmittelpunkten positiv sind. Wird der Platz an der Würfelfläche groß genug zur Aufnahme von je zwei Neutralteilen, so schlägt die Koordinationszahl 6 in die Koordinationszahl 12 um.

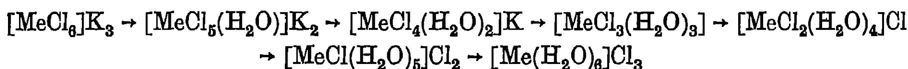
Ist die thermische Schwingungsenergie der angelagerten Neutralteile groß, so werden sie die Anziehung der positiven Kraftfelder überwinden und teilweise oder ganz abdissoziieren. Dissoziiert nun ein Teil von ihnen fort, so werden die zurückbleibenden mit ihren negative Pole bildenden Haftatomen die positive Wirkung des Zentralatoms besonders stark auf sich konzentrieren. Es wird nun nicht nur ein Sechstel des positiven Kraftfeldes jedem negativen Haftteil zur Verfügung stehen, sondern die frei gewordenen Sechstel werden den noch besetzten Haftstellen noch Energie zuwenden, die allerdings geringer ist als bei ihrer günstigsten Auswirkung, da sie den neuen Wirkungsstellen ferner liegen.

In den bisher gedachten Verbindungen waren die eingelagerten Moleküle „Neutralteile“. Wir gehen nun zu Verbindungen vom Typus des $[AlF_6]Na_3$ über, wo die mit dem Zentralatom verbundenen Reste geladen sind $[F]'$. Die Verhältnisse sind

dennoch ganz die gleichen. Das Aluminiumatom ist von dem Elektronenoktett umgeben, das es schon bei Bildung der Verbindung AlF_3 gewinnen würde. Dies Oktett hat sechs Würfelflächen, die positivierte Mittelpunkte haben. Drei von ihnen ziehen elektrostatisch die drei Fluoratome an, die zu dem Molekül AlF_3 gehören. Drei weitere sind elektrostatisch unbefriedigt und können daher irgendwelche anderen drei negativen Ionen, z. B. die Fluorionen aus drei NaF-Molekülen, anziehen. Es handelt sich hier also ebenso nur um eine elektrostatische Anziehung durch die positivsten Teile des Al-Atoms, wie vorhin beim NH_3 oder H_2O durch diejenigen des Me-Atoms. Auch hier wird wieder bei Oktettform die Oktaederanordnung der F-Ionen in Erscheinung treten Damit hier genügend Fluorionen zur Verfügung stehen, müssen natürlich noch Natriumionen auftreten, die von denjenigen Natriumfluoridmolekülen stammen, deren Fluorionen für die Anlagerung beansprucht werden. Es macht jedoch eigentlich keinen Unterschied, ob es, wie in der ersten Klasse, Neutralteile sind, die von den positiven Atomflachen (mit Hilfe ihrer negativen Pole) angezogen werden, oder, wie in dieser Klasse, negative Ionen. Die Verschiedenheit besteht nur darin, daß, wenn negative Ionen angezogen werden, irgendwo die entsprechenden positiven bleiben mussen, z B in der außeren Sphäre. Auch der Kern kann als positiver Gegensatz der negativen angezogenen Ionen dabei fungieren. Wesentlich ist nur, daß er ein abgeschlossenes Oktett erwirbt, dessen sechs Flachen als positive Haftstellen wirken konnen (oder ein Quartett, dessen vier Tetraederflächen ebenfalls als Haftflächen wirken).

Es besteht hiernach in Verbindungen wie $[AlF_6]Na_3$ sehr wohl ein Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenz Alle Atome betatigen namlich Hauptvalenz, indem sie Elektronen abgegeben oder aufgenommen haben, wodurch sie Edelgasstruktur erwarben. Außerdem betätigen nachher das Aluminiumatom und die Fluoratome Nebenvalenz, indem ersteres mit seinen positiveren Haftstellen die negativen Fluorionen elektrostatisch anzieht und zu dem geometrisch ausgeglichensten Körper um sich herum lagert.

Wir gehen nunmehr zu Verbindungen uber, die, wie $[MeCl_3(H_2O)_3]$, sowohl Neutralteile, wie negative Atome um sich herum versammelt haben. Ein Unterschied in der Wirkung der Nebenvalenz der eingelagerten Teile besteht nicht. Sowohl die H_2O-Moleküle, wie die Cl'-Ionen werden elektrostatisch von den Flächenmittelpunkten des Me-Oktetts festgehalten Wenn beim Übergang in der Reihe:



$$[MeCl_6]K_3 \rightarrow [MeCl_5(H_2O)]K_2 \rightarrow [MeCl_4(H_2O)_2]K \rightarrow [MeCl_3(H_2O)_3] \rightarrow [MeCl_2(H_2O)_4]Cl \rightarrow [MeCl(H_2O)_5]Cl_2 \rightarrow [Me(H_2O)_6]Cl_3$$

die Chloratome schrittweise durch die Wassermoleküle verdrängt werden, wobei die in den ersten Gliedern nicht ionisationsfähigen in den späteren fortschreitend ionisierbar werden, so ruhrt das daher, daß bei der Konkurrenz von Cl' und H_2O um das Zentralatom mit fortschreitender Einwirkung des Wassers das letztere in bezug auf die Feldanziehung die Oberhand gewinnt und das Cl' von dem Me wegdrangt Sobald dies nun nicht mehr durch die Nebenvalenz festgehalten wird, zeigt es seine Ioneneigenschaften. Man konnte ein Ion $[MeCl_6]'''$ als einen inneren Komplex betrachten, insofern die Cl-Atome wohl durch Elektronenübernahme von dem Me-Atom zu vollen Oktetts ausgebaut sind, jedoch dennoch von diesem nicht los-

gelassen werden, nicht zu freien Ionen werden können, weil gleichzeitig die Flächenmittelpunkte der Me-Oktetts diese negativen Cl-Atome festhalten. Erst wenn den Flächenmittelpunkten durch Darreichung von z. B. H_2O-Molekülen ein Ersatz für das Cl-Atom (Ion) geboten ist, so wird dieses frei, und zwar in der gleichen Form, in der es vorher am Me befestigt war, nämlich als Ion. Das gebundene Ion, das sich nicht zu erkennen geben konnte, ist so zu einem freien Ion geworden.

Das in erster Linie in Erscheinung Tretende ist hier also die Molekülbindung Erst wenn diese gelöst ist, kann die polare Natur der Einzelteile zur Beobachtung gelangen. Im Gegensatz zu früheren Anschauungen wird also hier ausgesprochen, daß beim Austritt eines Cl-Atoms aus dem Kern dies nicht etwa Ladung erwirbt, es hat diese vielmehr schon vorher besessen, jedoch nicht zeigen können. Es hat seine „Hauptvalenz" innerhalb des Komplexes ebenso betätigt, indem es zum Oktett aufgebaut war, wie nach seiner Ablösung Der Wertigkeitswechsel des Komplexes bei Austritt dieser Chloratome ist daher ganz selbstverständlich.

Daß selbst die Edelgase, wie bekannt, Hydrate bilden können, ist nun nicht mehr überraschend Tragen sie doch vollendete Oktetts, die ebenso wie diejenigen der Ionen an den Mittelpunkten ihrer Flächen positiver sein müssen als an den Eckpunkten. Oktettflächen werden nur in dem Maße, wie sie bereits durch andere Atome oder Streufelder verdeckt werden, zur Anlagerung von Neutralteilen unfähig werden. Deshalb sind z B die organischen Molekülverbindungen nur aus ziemlich niedrigen Komponentenzahlen, z B. 1:1, 1:2 oder 2:3 zusammengesetzt Wenn sich von einem Atom oder Atompaar eines Benzolringes ein Kraftfeld nach außen wölbt, so ist es nicht allseitig frei ausgebildet, wie bei einem einfachen Atomoktett Es fehlt der Platz für die ringsherum erfolgende Anlagerung, die Ausbildung der Valenzverbindung ist sterisch gehindert.

Daß auch sonst sterische Eigenschaften der auf Feldvalenz beruhenden Molekülverbindungen wirklich mit der speziellen Natur der Feldvalenz in bestem Einklang stehen, dafür nur ein Beispiel. Es hat sich in letzter Zeit ein Streit erhoben[1]), wie es möglich sei, daß Komplexverbindungen, wie $(PtX_2Y_2)R_2$, in zwei Isomeren vorkommen können. WERNER hatte diese Tatsache dadurch erklärt, daß er die Lagerung der eingelagerten Teile durch die Raumdarstellung

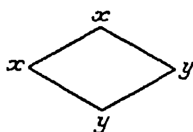


Fig. 85 a. cis-Form

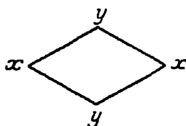


Fig. 85 b. trans-Form

in cis- und trans-Form deutete Nun ist aber für vier frei bewegliche Teile die natürliche Lagerungsform diejenige in Tetraederecken, und auf diesen wäre eine solche Isomerie nicht denkbar. Die obigen Vorstellungen der Feldvalenz zeigen nun, daß die Lagerung nicht in Tetraederecken erfolgen kann, sondern flachig erfolgen muß Denken wir uns nämlich von den sechs Würfelflächen des Oktetts,

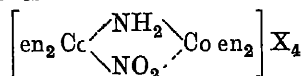
[1]) Vgl REIHLEN, Ann 447, 211 (1926), GRÜNBERG, Z. anorg. Ch. 157, 299 (1926); HANTZSCH, Ber 59, 2761 (1926) u. a m

deren Mitten ja die angelagerten Teile in Oktaederstellung binden, zwei ausgeschaltet, so werden dies natürlich gegenüberliegende sein. Andernfalls wäre die Symmetrie der Kraftlinien gröblich verletzt. Es verbleiben dann aber die vier Flächenmittelpunkte des Oktetts als tatig, die auf einem Umfang des Würfels, also flächig zueinander liegen. Eine Oktaederstellung der Radikale kommt gar nicht in Frage

Da alle Atome Streufelder besitzen, so sollten sie eigentlich auch alle zur Bildung von Molekülverbindungen befähigt sein. Daß dies nicht in Erscheinung tritt, liegt daran, daß viele Streufelder nur schwach sind und daß die thermischen Schwingungen ihre verbindungsbildende Wirkung aufheben. Der positive Pol der Oktettflache muß natürlich um so wirksamer sein, je näher der Atomkern liegt, d. h. bei kleinen Atomen; ferner je stärker die positive Aufladung ist, d. h. bei Metallen, je höher die Valenzstufe ist. Beides entspricht, wie im nachsten Abschnitt gezeigt werden wird, durchaus den Beobachtungen.

So wird also die WERNERsche Forderung, daß ein Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenzen nicht besteht, insofern erfullt, als die im Komplex mittels Hauptvalenzen gebundenen Teile stets auch mittels Nebenvalenz gebunden sind Alleinige Hauptvalenzbindung im Komplex gibt es nicht, alles ist dort durch die gleiche Valenzart, die Molekülvalenz, gebunden Außerdem tritt aber an Atomen oder Radikalen noch Elektronentausch, Hauptvalenz, auf. Die Bindung durch Molekülvalenz erfordert räumliche Gleichstellung der gebundenen Teile, die sich ja aus WERNERS Forschungen wirklich ergeben hat Tritt aber irgendwo Hauptvalenz (polare Valenz) ohne Molekülvalenz auf, so ist auch die raumliche Gleichartigkeit nicht erforderlich, solche Hauptvalenzbindungen konnen sich sehr wohl von denen unterscheiden, die auch Molekülvalenz enthalten.

Diese Auffassung der Nebenvalenz und der Komplexbildung erscheint so einfach und steht mit allen Tatsachen in so guter Übereinstimmung, daß man sich fragen muß, warum sie nicht längst erkannt wurde. In einzelnen Teilen ist sie ja durchaus altes Erkenntnisgut. Anderes ist in halber Erkenntnis von fruheren Chemikern geaußert worden. So wäre hier eine Abhandlung von RAJENDRALAL DE[1]) anzuführen, der die Ursache der nichtpolaren Bindung in der Anziehung durch den Atomkern sieht. Man kann das für die nichtpolare Bindung zwar nicht verallgemeinern, wohl aber cum grano salis für diejenige Art derselben, die wir als Molekülbindung ansprechen. DE, welcher die Wichtigkeit der THOMSONschen Theorie richtig einschätzt, sieht die Ursache der in Komplexen auftretenden Valenzen in der elektrostatischen Anziehung durch das positive Atom, welches den Komplexkern bildet Es ist ihm bezeichnend, daß positive Radikale, wie NH_4, sehr selten in Komplexkerne eintreten, dagegen negative, wie Cl oder NO_2, leicht, ebenso auch neutrale, wie NH_3 oder H_2O. In diesem Sinne sind auch die NO_2- und NH_2-Radikale des Kobaltkomplexes



analog, sie spielen innerhalb des Komplexes die gleichen Rollen. Aber die

[1]) J. chem Soc. 115, 127 (1919).

X-Gruppen sind andersartig gebunden. Nach der oben ausgesprochenen Theorie sind die X-Gruppen nur polar, d. h. durch Elektronenverschiebung gebunden, die NH_2- und NO_2-Gruppen außerdem aber noch durch Feldanziehung

Schon De stellte fest, daß, wenn die Anziehung der durch Molekulvalenz gebundenen Teile durch die „positive Ladung des Atomkerns" stattfindet, sie um so intensiver sein muß, je kleiner das Volumen des Atoms ist, was experimentell durchaus bestatigt wurde; stehen doch die komplexbildenden Elemente an den tiefsten Stellen der Atomvolumkurve. Einige andere Voraussetzungen von De, welche seine Hypothese stützen sollen, sind jedoch anfechtbar. So glaubt er, daß die niedere Oxydationsstufe eines Metalles stärker komplexbildend wirke als die höhere, weil hier weniger abschirmende Außenelektronen vorhanden sind. Für diese Behauptung führt er die Tatsache an, daß man die Chromiake und Kobaltiake erst durch Oxydation der Chromo- und Kobalto-Ammoniakate darstellt. Das ist aber weder ganz richtig, noch steht es mit den erforschten Stabilitätsverhaltnissen im Einklang[1]); vielmehr ist gerade das Umgekehrte der Fall. Ebenso ist es unrichtig, daß die Zahl der komplexen Anionen, wie sie etwa in $[Me(C_2O_4)_3]R_3$ vorhanden sind, diejenige der komplexen Kationen bedeutend überwiegt; die daraus gezogenen Schlüsse sind also hinfällig.

Einen grundlegenden Fehler begeht De weiterhin dadurch, daß er die unpolare Valenz, die wir als Kovalenz bezeichnet haben, und diejenige, die wir hier Molekulvalenz nennen, als gleichartig betrachtet. Sucht er doch die in der Kovalenz steckende richtende Kraft mit der aus der Molekülvalenz hervorgehenden zu identifizieren. Er meint, daß sich diese Kraft überhaupt besser verstehen läßt, wenn sie ihren Sitz im Atomkern hat, als wenn sie von den Valenzelektronen bedingt ist: denn der Kern ruht, während die Elektronen während ihrer Schwingungen ihre Stellung stets andern Da nun die Valenzen des Kohlenstoffs zweifellos gerichtet sind, so seien sie wohl mit den innerhalb der Komplexe herrschenden vergleichbar, also vom Kern ausgehend, was in der besonderen Kleinheit des Volumens des Kohlenstoffatoms seine Ursache haben mag. Auch Reaktionen ausgesprochen unpolarer Verbindungen sucht er auf dieser Grundlage zu erklären, was mißglücken muß, da eben Kovalenz und Molekülvalenz zwei grundverschiedene Dinge sind

Eine Art von Feldtheorie der Komplexverbindungen ist auch diejenige von S. Briggs[2]), der ein die Neutralteile anziehendes Kraftfeld am Atom nicht schon als in dessen Natur begründet ansieht, sondern dadurch entstanden denkt, daß sich das Atom einem anderen gegenuber elektrovalent betatigt, wodurch an der Gegenseite desselben ein Feld entgegengesetzten Vorzeichens entstehen muß Es seien in einem Salz die Atome A und B aneinandergetreten. Die Formel A→B deutet in bekannter Weise den Übergang eines Elektrons von A auf B an, wobei A nunmehr positiv, B aber negativ wird[3]) Der durch diesen Übergang erreichte Zustand, der nunmehr die Ionisation beider Bestandteile zur Folge hat, wird von Briggs durch das Zeichen ⇢A→B⇢ wiedergegeben Ein an punktiertem Pfeil endendes Atom ist also ein solches, das nach außen hin Ladung betätigen kann. Der Elektronenubergang vollzieht sich unter der

[1]) Vgl. Ephraim und Millmann, Ber 50, 529 (1917). — [2]) J chem. Soc. 111, 253 (1917), 115, 278 (1919).

[3]) In einer fruheren Abhandlung hatte Briggs, J. chem Soc 93, 1564 (1908), jedem Atom beide Arten von Affinitat zugeschrieben, diese Ansicht braucht hier, weil uberholt, nicht naher erortert zu werden

Wirkung der dem Atom an sich innewohnenden Valenz, der „Primarvalenz". Die Betätigung der Primärvalenz erweckt dann im Atom das Vermögen, auch „Sekundarvalenz", und zwar entgegengesetzten Vorzeichens, zu betätigen. So besitzt metallisches Kupfer keine Möglichkeit der Ammoniakbindung, ist es aber mit Cl vereinigt (CuCl), so kann es drei Sekundarvalenzen zeigen (am Stickstoff des NH_3 wird eine positive Sekundarvalenz angenommen), und hat es zwei Cl-Atome gebunden, so ist die Zahl der Sekundärvalenzen auf sechs gestiegen. Es gibt nun positive und negative Sekundarvalenzen, deren Betätigungsintensität mit der Gruppe des periodischen Systems steigt bzw. fallt Je mehr Primärvalenzen am Atom vorhanden sind, um so mehr Sekundärvalenzen können auftreten bzw. bei gleicher Anzahl, um so intensiver konnen sie sich betatigen. So ist die Ammoniakbindungsfähigkeit bei $CoCl_2$ geringer als bei $CoCl_3$, wenn auch in beiden Fällen sechs Sekundarvalenzen vorhanden sind Umgekehrt intensivieren die Sekundarvalenzen die Primärvalenzen, weshalb z. B. freies $CoCl_3$ nicht existiert, dagegen $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ stark zur Aufnahme eines weiteren Cl-Atoms befahigt ist. Die mit Elektronenubergang verbundenen Primär- und die ohne solchen funktionierenden Sekundärvalenzen influenzieren sich also gegenseitig, auch die Nebenvalenzen verdanken ihr Auftreten Elektrizitätsarten entgegengesetzten Vorzeichens.

Positive und negative Sekundarvalenz sind verschieden Die negative entsteht an demjenigen Atom, das Elektronen abgegeben hat und wird durch die von dessen Kern ausgehenden Kraftlinien hervorgerufen. Da dieser äußerst klein und weit von der Atomoberflache entfernt ist, so erscheint hier die anziehende Kraft als gleichmaßig uber die Atomoberfiache verteilt. Dies entspricht den Anschauungen WERNERS von der Wirkung der Valenz Umgekehrt entsteht die positive Sekundärvalenz durch Wirkung der äußeren Elektronen, sie ist also an Punkten der Atomoberfläche lokalisiert

Den Intensitätszusammenhang zwischen Primär- und Sekundarvalenzen denkt sich BRIGGS folgendermaßen: Bei Übergang des Elektrons von A auf B unter Ionenbildung wird eine Anzahl der von A ausgehenden Kraftlinien gelost, ihre Zahl sei u Andererseits sendet das Ion B′ nunmehr Kraftlinien auf A˙; deren Zahl sei v Ist das Volumen von A groß, so wird v klein sein, die Differenz u−v, durch welche sich das Atom A von Ion A˙ unterscheidet, wird also groß sein, d. h. die Sekundarvalenz ist groß, wenn das Volumen von A˙ groß ist Da nun diese Differenz sich durch Anlagerung von Neutralteilen bemerkbar machen kann, so wird A˙ z. B in Wasser viele Molekule desselben addieren können und wird dadurch als starker Elektrolyt erscheinen. Dagegen ist die Intensität der Anziehung der Neutralteile dann klein, denn sie ist umgekehrt dem Quadrat des Atomradius (Beispiel: $BaCl_2$, 8 NH_3). Daher ist die Bindungsintensität groß bei kleinem A˙, wie experimentell ja auch festgestellt (Beispiel: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ oder $[BF_4]H$). Deshalb geben die Salze der Alkalien oft zwar hohe, aber wenig stabile Hydrate.

Eine Erklärung für das fortschreitende Ionogenwerden der Chloratome des $CoCl_3$ mit fortschreitender Einlagerung von Ammoniak sieht BRIGGS darin, daß das Ammoniak zwar hauptsächlich am Stickstoff Sekundarvalenz betätigt (ausdruckbar durch Formel I), daß jedoch auch

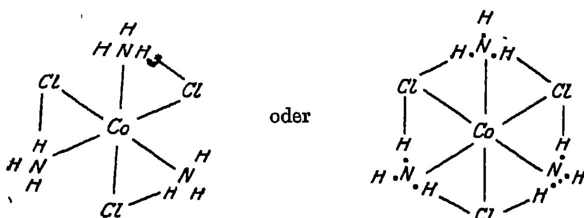


an den Wasserstoffatomen geringe Sekundarvalenzen auftreten mussen (ausdruckbar durch Formel II.). Im freien Ammoniak treten nun die Wasserstoffsekundarvalenzen an Wirkung ganz zuruck hinter derjenigen des Stickstoffs. Ist aber im Ion $[Co(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot}$ die gesamte Sekundarvalenz des Co-Atoms durch diejenige der N-Atome abgesättigt, so macht sich auch die der Cl-Atome und entsprechend der H-Atome bemerkbar. Das Ionogenwerden des Chlors beruht also auf den Beziehungen seiner Sekundarvalenz zu derjenigen des Wasserstoffs im Ammoniak Je mehr Ammoniakmolekule austreten, um so mehr muß sich die Sekundarvalenz des Chlors wieder dem Kobalt zuwenden, wodurch eine entsprechende Anzahl von Chloratomen an der

elektrolytischen Dissoziation gehindert wird. Es handelt sich also nicht um das Hereintreten des Chlors in eine innere Zone.

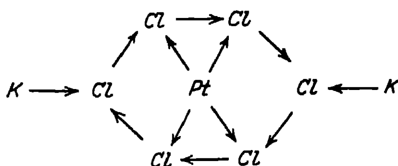
Die Theorie unterscheidet sich von der oben entwickelten dadurch, daß sie das Valenzfeld erst unter der Wirkung von polarer Valenz entstanden denkt. Verbindungen wie $Fe(CO)_4$ oder die Hydrate der Edelgase sind nach ihr nicht erklärlich. Ein Vorteil gegenüber der reinen Feldtheorie läßt sich nicht erkennen.

Eine Überleitung zu einer Kraftfeldtheorie der Verbindungen höherer Ordnung findet sich auch bei WILLIAM R. FIELDING[1]) Dieser schreibt z. B. die Verbindung $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ als



indem er damit andeuten will, daß die Ammoniakmoleküle vermittels ihrer negativen Stickstoffatome am positiven Kobalt, vermittels ihrer positiven Wasserstoffatome aber am negativen Chlor hängen. Jedoch betrachtet er die Atome als einzige Bindungsstellen und berücksichtigt die zwischen ihnen liegenden Felder nicht.

Auch J. FRIEND[2]) setzt die koordinierten Reste in Valenzbeziehung zu einander und zum Kern. Er schreibt die Verbindung $K_2[PtCl_6]$ als:

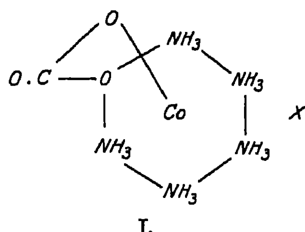


indem er durch einen Pfeil mit einfacher Spitze Valenz andeutet, die im Sinne der THOMSONschen Vorstellung für H_3 nicht durch gänzliche Abgabe oder Aufnahme von Elektronen, sondern nur durch eine Art Tausch derselben (vgl. S. 94) entstanden ist, während der Pfeil mit Doppelspitze Ionisationsvalenz bedeutet, hervorgerufen durch Verlust bzw Gewinn eines Elektrons Es sind also in obigem Beispiel die Chloratome miteinander durch „nichtionisierte Valenz" (homoopolar) verbunden, und zeigen daher in Lösung keinen Übergang in Ionen; sie können dabei, wie es WERNER verlangt, das Platinatom in der bekannten Oktaederform umgeben Zwischen den Chloratomen und dem Platinatom besteht ein Kraftfeld, das die Schale an den Kern kettet

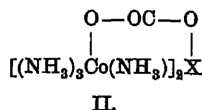
Es ist aber dies kein Valenzfeld im oben entwickelten Sinne, sondern ein durch Elektronenübergang erzeugtes Eher herrscht zwischen den einzelnen Bestandteilen der Schale eine Art von Feldvalenz. FRIEND glaubt durch seine Auffassung erklären zu können, warum die Schalenbestandteile nicht ionisieren, ohne daß dabei eine besondere Valenzerhöhung des Kerns angenommen werden muß

Nach FRIEND gestaltet sich z B die Formel des Carbonatopentamminkobaltisalzes gemäß I., wobei die mangelhafte Dissoziierbarkeit des CO_3-Restes deutlicher wird als nach der WERNERschen Formulierung (II.).

[1]) Chem. N 126, 177, 193, 209, 226 (1923). — [2]) J chem Soc. 119, 1040 (1921)

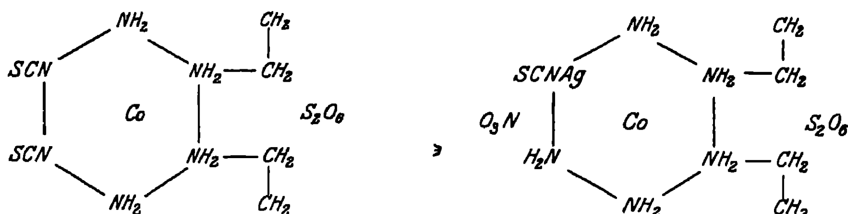


I.



II.

FRIENDS Formel erklart auch den Valenzwechsel, welcher z. B. bei der Addition von Silbernitrat an die Verbindung $\left[\begin{matrix}SCN\\H_3N\end{matrix} Co\ en_2\right] S_2O_6$ erfolgt, nämlich so:



Eine Ausdehnung der Theorie auf die Hydrate vgl S. 46 RHODES[1]). – Die Theorie ist insofern bemerkenswert, als sie ein Bild der Beziehungen der Schale zum Komplexkern gibt; ob es darum notig ist, die Beziehungen der einzelnen Schalenglieder zueinander so sehr in den Vordergrund zu stellen, ist fraglich

Eine Kritik der FRIENDschen Theorie vgl. S. BRIGGS[2]), der besonders auf das Nichteintreten von Isomerieerscheinungen aufmerksam macht, die nach FRIENDS Theorie erwartet werden sollten. Vor der oben entwickelten Feldtheorie besitzt die FRIENDsche jedenfalls keine Vorteile.

§ 77. Die Feldvalenz bei organischen Molekülverbindungen. Die organischen Molekülverbindungen bilden ein ungeheures Gebiet zum Studium der Natur der Feldvalenz, das durch die Untersuchungen von KREMANN, PFEIFFER, WEISSENBERGER und anderen erst gerade erschlossen, nicht aber schon ausreichend durchforscht ist. Bei der Differenziertheit komplizierter organischer Körper wird man hier erwagen, ob man nicht über die KOSSELsche Forderung hinaus gehen müsse, das Gesamtmolekül als ein einziges Kraftfeld zu betrachten und es wäre gegebenen Falles näher aufzuklaren, an welcher Stelle des Moleküls eigentlich das verbindende Kraftfeld sitzt, und weiterhin, wie beschaffen Molekülteile uberhaupt sein müssen, damit sie ein zur Anknüpfung geeignetes Kraftfeld entwickeln KREMANN und GRASSER[3]) sind der Meinung, daß noch nicht jeder elektrische Gegensatz Verbindungsbildung zur Folge haben muß Die Überschreitung eines Schwellenwertes sei jedenfalls notwendig und sterische Behinderung mag diesen Schwellenwert heraufsetzen. Bei Benzolderivaten begünstigt Asymmetrie die sterische Hinderung, ebenso Anhäufung von Substituenten, da diese die Wege der Kraftlinien versperren Dagegen wird mit steigender Symmetrie der Substituenten die Lücke zwischen diesen angehauften Gruppen im Molekül immer gleichmaßiger verteilt

[1]) Auch Anales Soc. española Fis Quim. **21**, 149 (1923), C.-B. 1923, III, 1248 – [2]) J. chem Soc **119**, 1879 (1921). – [3]) Monatsh **37**, 723, 761 (1916)

und die gegenseitigen Kraftlinien der Valenzelektronen der beiden Komponenten finden eine immer freiere und gleichmäßigere Bahn ihres Angriffs

Untersucht wurden diese Verhältnisse durch Studium des Zustandsdiagramms der erstarrenden Schmelze der beiden Komponenten. Es findet sich dabei, daß die o-Disubstitutionsprodukte der Benzolderivate geringere Neigung zur Bildung von Additionsprodukten zeigen als die m- und p-Substitutionsprodukte, und daß bei trisubstituierten Stoffen diejenigen mit symmetrischer Anordnung am meisten zur Verbindungsbildung neigen. Diese „sterische Valenzbehinderung" macht sich aber nicht mehr bemerkbar, wenn die Unterschiede der Restaffinitäten groß genug sind.

So bilden z. B. Systeme aus Naphthalin und Nitrobenzol oder -toluol keine Verbindungen, weil die Restaffinitäten zu wenig verschieden sind. Führt man aber eine weitere Nitrogruppe ein, so bilden sich bei m- und p-Stellung Additionsverbindungen, bei o-Stellung nicht. Nimmt man drittens als eine Komponente eine Nitro-, als zweite eine Amidoverbindung, so steigt die Verschiedenheit der Affinitäten und es wird Verbindungsbildung begünstigt Systeme wie das aus Trinitrotoluol und Anilin geben demnach mit Sicherheit Verbindungen. Immerhin verbindet sich z. B. Anilin mit o-Nitrophenol wegen der sterischen Valenzbehinderung nicht. Dagegen gibt Phenol selbst mit allen Amidoverbindungen wegen des großen polaren Gegensatzes Verbindungen. Diese Erscheinungen treten auch auf, wenn man ausschließlich die flüssige Phase berücksichtigt, also den Löslichkeitsunterschied der Komponenten ausschaltet, indem man den Dissoziationsgrad der Verbindungen im Schmelzfluß untersucht

Zur qualitativen Ermittlung des Restfeldes, welches organische Verbindungen betätigen, wenn sie zu Molekülverbindungen zusammentreten, gibt es nach G WEISSENBERGER[1]) drei Verfahren: das präparative, das chemisch-analytische und die Messung des Dampfdruckes; die beiden letztgenannten Verfahren eignen sich auch dazu, quantitative Feststellungen zu machen Aus den Resultaten einer großen Zahl von Arbeiten, die sich auf das Verhalten binarer Systeme beziehen, schließt der gleiche Autor[2]), daß jede organische Verbindung ein Restfeld besitzt Versagt eine Methode zum Nachweis desselben, so kann eine zweite noch ein positives Resultat zeigen. Die Intensitat der Restfelder schwankt aber in den weitesten Grenzen.

Ob die Auffassung KREMANNS allen Anforderungen gerecht wird, muß noch die Erfahrung zeigen. P. PFEIFFER[3]) stellt fest, daß von nahe verwandten Molekülverbindungen mehrfach gerade diejenigen mit dem relativ größten Betrag von Restaffinität im Gegensatz zu solchen mit geringerem Betrage keine Verbindungen mit einer zweiten Komponente geben. Er nimmt an, daß die Restaffinitäten in bestimmter Weise aufeinander abgestimmt sein mussen, damit es zu einer Vereinigung kommt. Über dieses „Abgestimmtsein", so sagt er, wissen wir noch recht wenig, so daß es im allgemeinen noch nicht möglich ist, vorauszusagen, ob eine gesuchte Molekülverbindung existiert oder nicht, und wie groß etwa ihre Stabilitat ist

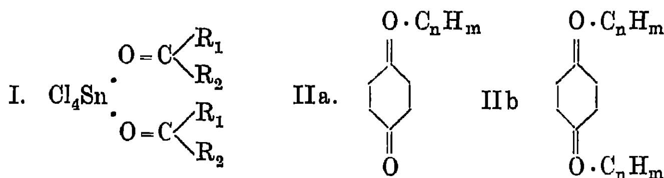
Das von PFEIFFER verlangte „Abgestimmtsein" der Kraftfelder fordert spater auch KREMANN[4]) Dessen Entstehen denkt er sich folgendermaßen. Wenn die Rest-

[1]) Z anorg Ch. 151, 77 (1926). — [2]) J. pr. Ch. (2) 115, 78 (1927). — [3]) Organische Molekulverbindungen. Stuttgart 1922, 197. — [4]) Die Restfeldtheorie der Valenz Samml chem u chem -techn Vortrage 27, Heft 2–6, 57 (1924).

felder mehr oder minder gerichtete Kraftlinienbündel entsprechender Dichtigkeit darstellen, so mögen sich zur Bildung einer Verbindung gewissen Normaltyps die beiden Restfelder auf beiden Molekulen in annahernd gleicher Entfernung bzw. Ausdehnung befinden. Die Abstimmung ist derjenigen zweier Stimmgabeln zu vergleichen, die interferieren sollen. Für die Bildungsmöglichkeit mehrerer Verbindungen zwischen den Komponenten ist dann die „Spannweite" der Restfelder verantwortlich zu machen. Ist diese Spannweite genügend verschieden, so kann eine Kombination erzeugt werden, die vom Normaltypus abweicht.

Eine Betrachtung WEISSENBERGERS deckt noch eine andere Komplikation auf: Da die Restfelder polaren Charakter besitzen, so ist nicht nur mit einer Anziehung, sondern gegebenenfalls auch mit einer Abstoßung zwischen den Molekülen zu rechnen[1]). Anziehende wie abstoßende Kräfte werden, wie Hauptvalenzkräfte, durch die Konstitution bestimmt. Die Struktur der organischen Verbindungen läßt nach WEISSENBERGER mit Sicherheit voraussagen, welche der beiden Kräfte auftreten werden und wie groß ihre Wirkungen sein können Bei besonderer Intensität der anziehenden Wirkung spricht man vom Auftreten von Molekularverbindungen Solche erscheinen in extremen Fällen; bei geringerer Intensitat ist immerhin die Anziehung zu konstatieren, wenn sie auch nicht zu stöchiometrisch definierten Verbindungen führt.

Wahrend KREMANN sowie WEISSENBERGER sich nun die verkettenden Kraftfelder auf bestimmte Stellen des organischen Moleküls lokalisiert denken, nimmt P. PFEIFFER[2]) den Grundgedanken KOSSELS wieder auf, das Gesamtmolekül mit dem Gesamtkraftfeld zu identifizieren. Diese Annahme der Valenz als einer vom ganzen Molekül und nicht von den Einzelatomen ausgehenden Kraft scheint sich, wie PFEIFFER gezeigt hat, besonders bei der Betrachtung der zahllosen Koordinationsverbindungen organischer Korper zu bewahren. Bei diesen gibt es zwar auch solche, deren Valenzen den Einzelatomen zuzurechnen sind, die also in vollstandige Parallele mit den WERNERschen Molekülverbindungen, den Hydraten, Ammoniakaten usw zu setzen sind. Hierher gehören organisch-anorganische Verbindungen wie diejenigen des Zinnchlorides mit Ketonen, bei denen die Verkettung durch die Sauerstoffatome der Ketone anzunehmen ist (I.). Dagegen muß man in den Verbindungen vom Typus IIa. und IIb. (Chinone mit Kohlenwasserstoffen) annehmen, daß zwar die Sauerstoffatome der Chinone auch atomare



Nebenvalenz zeigen, daß aber die Kohlenstoffatome des addierten Anteils in ihrer Gesamtheit ein Affinitätsfeld bilden. Denn die Zusammensetzung der Verbin-

[1]) Diese Tatsache zeigt ubrigens die Überlegenheit des Restfeldbegriffes uber den der „Nebenvalenz", die ja nicht gut als abstoßend gedacht werden kann.

[2]) Z. anorg. Ch. 112, 81 (1920).

dungen ist von der Zahl der im Kohlenwasserstoff vorhandenen ungesattigten Kohlenstoffatome ganz unabhängig. Eine dritte Klasse bilden dann die Additionsprodukte z. B der Polynitrokörper mit Benzolkohlenwasserstoffen, $R(NO_2)_r$ C_nH_m, in welchen alle Komponenten nur durch ihre Gesamtfelder wirken. Für das Molekularverhaltnis dieser Verbindungen ist es nämlich ganz gleichgültig, ob der benzoide Anteil eine größere oder kleinere Anzahl von ungesättigten Kohlenstoffatomen enthält, und ebenso, ob der nitroide Anteil 1, 2 oder 3 Nitrogruppen besitzt. Diese Nitrogruppen wirken als Ganzes, ebenso wie die Benzolgruppen durch das von ihnen im Ganzen, und nicht von den einzelnen ungesättigten Atomen ausgehende Kraftfeld wirken, obwohl sich zeigen läßt[1]), daß die gegenseitige Bindung der Komponenten durch Affinitätsabsattigung zwischen den Nitrogruppen und den ungesättigten Kohlenstoffatomen erfolgt. Aber die Zusammensetzung der Verbindungen ist von der Zahl der Nitrogruppen oder der ungesättigten Kohlenstoffatome unabhängig.

Schon früher hatten K. A. Hofmann und Küspert[2]) bzw. Hofmann und H. Arnoldi[3]) für Anlagerungsverbindungen zwischen Nickelcyanidammoniak und Benzol die Annahme ausgesprochen, daß derartige Molekülverbindungen nicht durch raumlich bestimmt gerichtete Einzelkräfte (Valenzen) vermittelt werden, sondern daß das anzulagernde Molekul als Ganzes anziehend und raumerfüllend zur Geltung kommt. Besonders aber hatte G. Schroeter[4]) gelegentlich einer Studie uber Polymerie darauf hingewiesen, daß man die Fähigkeit der Moleküle, sich zu Polymolekülen zu verbinden, nicht in allen Fällen derart strukturell auslegen kann, daß man bestimmte Atome für die Bindung verantwortlich macht, selbst wenn man diese nur als „komplexe" Bindung ansehen will. Bei Paraformaldehyd, Paraldehyd, Parachloral, den Truxillsäuren u. a. m hat man bekanntlich Ringformeln aufgestellt, welche die verkettende Wirkung auf bestimmte Atome zurückführen. Demgegenüber ist aber auch eine andere Auffassung der Molekularkomplexe berechtigt, in der die einzelnen Moleküle ihre Selbständigkeit nicht aufgeben, sondern in denen sie als Resultante aller in ihrem Atomverband chemisch wirksamen Kräfte Kraftlinien aussenden, deren Wirkung als Molekularvalenzen bezeichnet und den Atomvalenzen selbständig an die Seite gestellt werden kann; diese Molekularvalenzen vermitteln die Vereinigung der einzelnen Moleküle zu einem Polymolekül.

Diese Verhaltnisse greifen auch auf die Kristallstruktur über. Es ist, worauf Pfeiffer[5]) hinweist, für zahlreiche Komplexverbindungen richtig und vorteilhaft, als Kristallbausteine nicht die einzelnen Atome, sondern Atomgruppen, bei organischen Molekularverbindungen sogar ganze Moleküle anzusehen, wie ja die Röntgenforschung bei anorganischen Verbindungen schon z. B die CO_3- oder die NO_3-Gruppe als einen kombinierten Baustein kennen gelehrt hat Nur die Auffassung, daß eine organische Verbindung als Ganzes Kristallbaubestandteil ist, macht die Einfachheit der Formeln der organischen Molekülverbindungen verständlich

[1]) Pfeiffer, Ann. 412, 263 (1916). — [2]) Z. anorg. Ch 15, 204 (1897). — [3]) Ber 39, 339 (1906) — [4]) Ber. 49, 2697 (1916). — [5]) Z anorg. Ch. 114, 95 (1920)

Es ist kein Zweifel, daß man berechtigt ist, die Wirkung des Molekülkraftfeldes als Ganzes auf seine Umgebung zu betrachten und in Rechnung zu stellen. Ob man jedoch damit erfolgreich operieren kann, wenn man die Bildung bestimmter Verbindungen ins Auge faßt, ist sehr fraglich. Schon die raumliche Anordnung der Verbindungskomponenten aneinander hat zur Voraussetzung, daß bestimmte Molekülstellen bestimmte Rollen spielen und sie erhalten dieselben naturlich durch die an ihnen lokalisierten Atome und deren spezielle Kraftfelder Will man nur lockere Wirkungen berucksichtigen, so mag man sich behelfsweise mit der Betrachtung der Gesamtkraftfelder begnügen Es ist aber schon weit gegangen, wenn man ihren Einfluß in den Kräften sieht, welche die Polymerisation von Molekülen bedingen, und für welche HANS PRINGSHEIM[1]) den Begriff der ,,Molekularvalenzen" einzuführen wünscht, die er von den Hauptvalenzen unterscheidet Letztere verbinden, z B. in Polysacchariden, die Atome zu einem Einzelmolekul; sie können eine Verschiebung der optischen Aktivitat bedingen und gleichen einem starren Band, das zerrissen oder neu geknüpft werden kann Die Molekularvalenzen dagegen sind auf die Drehung des Lichtes ohne Einfluß und gleichen einem elastischen Band, das gespannt werden kann und dann wieder zusammenschnellt. Sie bewirken die ,,übermolekulare" Aggregation, die Assoziation zum kolloiden Zustand, sei es in Lösung oder in fester Form, durch deren Betatigung an der Natur der Elementarkörper nichts geändert wird Der Widerstand zur Losung der Molekularvalenzen kann von sehr verschiedener Großenordnung sein; er kann zuweilen schon durch Behandlung mit einem Lösungsmittel aufgehoben werden, zuweilen erst durch chemische Einführung neuer Gruppen, z. B. bei Kohlehydraten durch Acetylierung; auch Hitze wirkt sprengend, in anderen Fällen jedoch auch gerade verkettend. Die Unbestimmtheit dieser Vorstellungen sucht H. PRINGSHEIM damit zu entschuldigen, daß ja auch ,,eine physikalisch einwandfreie Definition des anerkannten Begriffes Hauptvalenz noch nicht gegeben worden" sei (?).

P. PFEIFFER selbst scheint später wieder davon zuruckgekommen zu sein, oder wenigstens geringeren Wert darauf zu legen, daß das Gesamtfeld des Molekuls als bindender Bestandteil zu betrachten ist. Wenigstens erwagt er für viele Falle die Stelle, welche die Verkettung mehrerer Molekule ubernimmt. Er nimmt nunmehr an, daß der Zusammenhang der Einzelkomponenten von Molekulverbindungen durch Kräfte bedingt wird, die im wesentlichen von Einzelatom zu Einzelatom führen, und daß es nicht ausgedehnte Valenzfelder sind, die die Verkettung bewirken, daß also die die Nebenvalenz bedingenden Krafte lokalisiert sind Es erscheint dann als eine wichtige Aufgabe, diejenigen Stellen der Einzelmolekule festzulegen, an denen größere Restaffinitatsbetrage vorhanden sind und womoglich spezifische Reagenzien aufzufinden, durch welche solche Betrage charakterisiert werden können Im Gegensatz zu manchen anderen Forschern, wie z. B. VORLÄNDER[2]), ist P. PFEIFFER[3]) der Ansicht, daß in der Tat eine solche Lokalisation der Kräfte auf einzelne Atome statthat; immerhin konzediert er, daß an Stelle des Einzelatoms auch eine Atomgruppe treten kann und daß als außerster Grenzfall auch Krafte in Betracht zu ziehen sind, die vom ganzen Molekul ausgehen Aus-

[1]) Ber 59, 3017 (1926). — [2]) Ber 56, 1150 (1923) — [3]) Z anorg Ch. 137, 275 (1924).

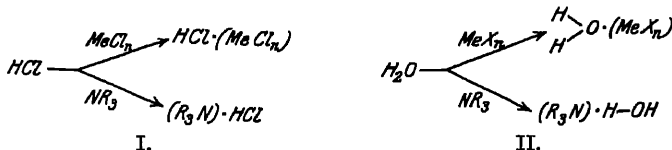
gehend von den bekannten einfachen Typen



HCl H_2O NH_3 CH_4

gelingt es ihm, die Bestimmung des Sitzes der valenzbedingenden Kräfte auch in komplizierten organischen Verbindungen vorzunehmen.

Es ist nämlich zweifellos, daß im Chlorwasserstoff sowohl das Chlor- wie das Wasserstoffatom als Sitz der Restaffinität wirken kann. Ersteres ist der Fall in Verbindungen mit Metallchloriden, wie $AuCl_3$, ClH, in denen Komplexionen wie $(AuCl_4)^-$ bestehen; letzteres zeigt sich in Verbindungen mit Ammoniak, wie NH_4Cl, in denen das komplexe Ion $(NH_4)^+$ vorliegt. Für die Additionsreaktionen des Chlorwasserstoffs läßt sich demnach das Schema I. aufstellen.



Ähnlich ist es bei Verbindungen des zweiten Typus, des Wassers, die nach dem Schema II. entstehen. Hier wirkt der **Sauerstoff** als Additionszentrum bei den Metallsalzhydraten oder den Säurehydraten, und die Alkohol- und Ätheradditionsverbindungen sind in diesem Sinne ebenfalls als durch die Sauerstoffaffinität hervorgerufen anzusehen. Der **Wasserstoff** tritt als Additionszentrum zurück, wenn er auch gegenüber Ammoniak und Aminen noch als solches zu wirken vermag.

Beim dritten Typus, dem Ammoniak, ist die addierende Wirkung des **Wasserstoffs** ganz verlorengegangen. Eine solche zeigt sich nur für den **Stickstoff**, an den sich Metallsalze und Säuren mit großer Energie anlagern:



$H_3N\cdot(MeX_n)$ und $H_3N\cdot(HX)$

Beim vierten Typus schließlich, dem Methan, besitzt weder der Wasserstoff noch der Kohlenstoff merkliche Restaffinität.

In ungesättigten Kohlenstoffverbindungen, wie C_2H_4 und C_6H_6, vermag die Doppelbindung eine Additionsfähigkeit zu entfalten, die derjenigen des Wassermoleküls oder des Ammoniakmoleküls analog ist, es entstehen so Verbindungen wie C_2H_4, PCl_3 oder C_6H_6, $2\,SbCl_3$. Die Anlagerung geschieht hier nicht unter der Wirkung **eines** Kohlenstoffatoms, sondern beide **gemeinsam** wirken als Koordinationszentrum.

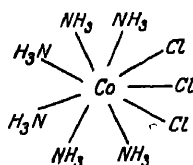
Nachdem so für HCl, H_2O, NH_3 usw. lokalisierte, spezifisch wirkende Restaffinitäten nachgewiesen sind, kann dazu übergegangen werden, zu erforschen, wie die Struktur der Additionsverbindungen **substituierter Kohlenwasserstoffe** beschaffen ist, in denen Wasserstoffatome durch die Reste OH, Cl oder NH_2 ersetzt sind. Für halogenisierte Kohlenwasserstoffe liegt, wie PFEIFFER des näheren nachweist, das Koordinationszentrum zweifellos im Halogenatom. Für Alkohole und Äther liegt es im Sauerstoff, wenn es sich um Verbindungen mit Metallsalzen oder Säuren, wie $3\,C_2H_5OH, CaCl_2$, C_2H_5OH, HCl, $(C_2H_5)_2O, MgBr_2$ oder $(CH_3)_2O, HCl$ handelt. Es liegt jedoch im Hydroxylwasserstoff bei den charakteristisch gefärbten Additionsverbindungen aromatischer Aminoketone mit Alkoholen. Bei Phenolen schließlich kann man drei Arten von Additionsverbindungen unterscheiden. Solche, wo der **Sauerstoff** als Bindeglied dient $[6\,C_6H_5OH, Ca(OH)_2]$, solche, wo der **Hydroxylwasserstoff** die Bindung übernimmt (mit Aminoketonen, die sich an Phenole, nicht aber an Phenoläther mit charakteristischer Farbe anlagern), schließlich solche, wo die **ungesättigten Ringkohlenstoffatome** die Bindung übernehmen (Chinhydrone). Diese Ansicht PFEIFFERS wird übrigens auch durch zahlreiche Arbeiten von G. WEISSENBERGER bestätigt[1]), die dann noch zeigen, daß sich die Valenzbetäti-

[1]) Vgl. G. WEISSENBERGER, F. SCHUSTER und R. HENKE, Monatsh. 46, 47 (1925).

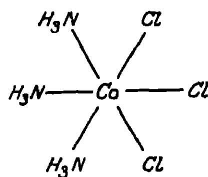
gung der drei Zentren durch Substitution sehr betrachtlich beeinflussen und verandern läßt. Man vermag dadurch, je nach Absicht, bald das eine Zentrum und bald das andere auszuschalten oder hervortreten zu lassen Bei den meisten Additionen dürfte es sich um eine vereinte Wirkung mehrerer Kraftfelder handeln, von denen je nach den Umständen bald das eine, bald das andere hervortritt — In den Aminverbindungen lassen sich schließlich nach PFEIFFER ebenfalls drei bindende Stellen nachweisen: der Aminstickstoff, der Aminwasserstoff und in ungesättigten Verbindungen die doppelte Bindung In einer Reihe von Experimentalarbeiten, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, hat P. PFEIFFER die Verwendungsfähigkeit dieser Ansichten näher erwiesen und wichtige Schlußfolgerungen uber die Verkettung der Moleküle in organischen Molekülverbindungen gezogen.

§ 78. Nochmals die Feldvalenz bei Metallammoniaken. P. PFEIFFER[1]) hat schließlich noch den Versuch gemacht, durch Betrachtung des Gesamtkomplexes bei Metallammoniaken als ein einheitliches elektrostatisches Feld, so wie er es bei organischen Molekülen sich gedacht hat (vgl S. 268), die Sonderstellung der „Nebenvalenzen" zu unterbinden und sie und die Hauptvalenzen auf das gleiche Prinzip zurückzuführen. Wenn unsere (S. 259) geäußerten Anschauungen, daß die „Nebenvalenz" eine Feldvalenz sei, die Hauptvalenz aber zumindest außerdem noch auf Elektronenübertragung beruhe, so kann PFEIFFERS Versuch, beide vollkommen zu identifizieren, nicht erfolgreich sein Immerhin ist er interessant als der sicherlich vollkommenste derjenigen Serie, die Haupt- und Nebenvalenzen identifizieren.

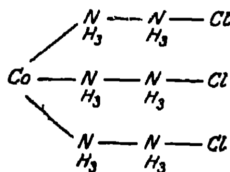
PFEIFFERS Gedankengang ist folgender· Die Annahme, daß z. B im Kobalthexammin- und im Kobalttriamminchlorid Lagerung im Sinne der Formeln Ia. und Ib. eingetreten sei, scheitert an der Tatsache, daß die Dissoziation der Chloratome in beiden Verbindungen verschiedenartig ist Das gleiche gilt für die Annahme der Bindung im Sinne der Formeln IIa. und IIb., in denen



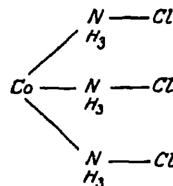
Ia. Hexammin-Salz



Ib. Triammin-Salz



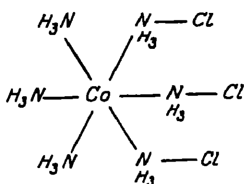
IIa. Hexammin-Salz



IIb. Triammin-Salz

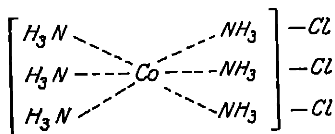
ebenfalls eine prinzipielle Verschiedenheit der Bindung der Cl-Atome nicht vorliegt Dagegen kann man das alte Prinzip der Valenzerhöhung mit dem der Einlagerung verbinden, und z. B. in den Hexamminverbindungen drei Ammoniakmolekule angelagert und drei eingelagert annehmen, im Sinne von IIIa., woraus dann für das Triammin eine Formel folgen würde, die mit

[1]) Z. anorg. Ch. 112, 81 (1920)

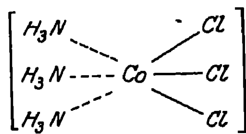


IIIa. Hexammin-Salz

Ib. identisch wäre. Diese Formeln, in denen Kobalt konstant sechswertig, der Stickstoff aber je nach der Art der mit ihm verbundenen Atome vier- oder funfwertig ist, erklären zunächst das verschiedene Ionisationsvermogen der Chloratome. Sie geben jedoch noch nicht die Gleichwertigkeit der Ammoniakmolekule im Hexammin wieder, vielmehr sollten hier zweierlei Arten von Ammoniakmolekulen vorliegen Diese Schwierigkeit läßt sich uberwinden, wenn man den „Affinitätsausgleich der Valenzen" auch hier zugrunde legt, indem man Beziehungen der ionogenen Chloratome zu allen Ammoniakmolekulen annimmt, wobei diese Beziehungen voraussichtlich zwischen den Wasserstoffatomen des Ammoniaks und den Chloratomen bestehen Der gesamte Komplexkern ist dann also insofern ein einheitliches Feld, als alle gleichartigen Atome vollig gleiche Feldfunktion gegenuber den außerhalb des Feldes liegenden Atomen besitzen Man erhalt so die Formeln IVa. und IVb., die zwar äußerlich den WERNER-



IVa Hexammin-Salz



IVb Triammin-Salz

schen Formeln sehr ahneln, jedoch dadurch von ihnen verschieden sind, daß in ihnen keine Nebenvalenzen vorkommen und auch nicht die „indirekten Bindungen" zwischen Kobalt und Chlor, die schon fruher zu Bedenken Anlaß gaben. Vielmehr sind die Chloratome an die Wasserstoffatome des Ammoniaks gebunden, und zwar durch Hauptvalenzen, aber nicht durch solche, die auf ein Wasserstoffatom gerichtet sind, sondern gewissermaßen durch zersplitterte, die sie zu allen Wasserstoffatomen in Beziehung bringen. Daß die hier anzunehmende Sechswertigkeit des Kobalts nur in seinen Molekülverbindungen, nicht aber in solchen erster Ordnung auftritt, hangt mit seiner Koordinationszahl zusammen. Es ist die „koordinative Wertigkeit" des Kobalts. Man könnte von dem Auftreten dreier Zusatzvalenzen sprechen Zusatzvalenzzahl und Koordinationszahl stehen in der Beziehung zueinander, daß die erstere gleich der Differenz zwischen letzterer und der Hauptvalenzzahl ist, hierin besteht ein wesentlicher Unterschied gegen WERNERS Auffassung, bei dem Nebenvalenz- und Koordinationszahl voneinander unabhangig sind. Nach PFEIFFER ist der Begriff der Nebenvalenz entbehrlich geworden, dagegen hat der Begriff der Koordinationszahl seine Bedeutung behalten.

Einen Vorteil durfte diese PFEIFFERsche Auffassung nur dann haben, wenn man wirklich an der „Fernwirkung" der Affinitat vom Kobaltatom uber das Ammoniakmolekul zum Chloratom Anstoß nimmt Bei der heute ublichen elektrostatischen Auffassung der Valenz liegt hierfur wohl keine Ursache vor. Denn die Beziehung der ionogenen Chloratome zur Gesamtheit der Ammoniakmolekule ist gerade durch die elektrostatische Auffassung schon geboten und es ist nur eine Erweiterung der Grundannahme WERNERS, daß die Affinitat eine vom Zentrum der Atome aus gleichformig wirkende Kraft sei, wenn man nun fur das Atom den Gesamtkomplex $[Co(NH_3)_x]$ substituiert

Zwölftes Kapitel

Die Valenzgrenzen

A. Die Grenzen der nichtpolaren Valenz

§ 79. **Die mechanische Beeinflussung der Valenz. Volumen und Koordinationszahl.** Die Valenz eines Atoms kann nur in Erscheinung treten, wenn die äußeren Bedingungen für ihre Betätigung gegeben sind. Verhindert man etwa durch mechanische Umhüllung die Berührung eines Elementes mit anderen Substanzen, so wird man durch chemische Mittel nicht feststellen können, daß es überhaupt eine Wertigkeit besitzt, bzw. welche Wertigkeit ihm zukommt. Zur Betätigung der Wertigkeit ist zum mindesten notwendig, daß das Atom mit einem anderen in körperliche Berührung kommt, da ja chemische Fernwirkung nicht anzunehmen ist. Kann nun ein Atom *a* aus räumlichen Gründen nur mit einer bestimmten Anzahl, sagen wir *m*, von Atomen *b* in Berührung kommen, so wird es von diesen Atomen *b* eben nur die Anzahl *m* binden können, selbst wenn es anderen Atomen gegenüber eine größere Bindefähigkeit besitzt. Es wird also die Maximalvalenz von *a* gegenüber *b* beeinflußt sein durch die Zahl der Atome *b*, die mit *a* in direkte körperliche Verbindung treten können. Diese Zahl ist daher für die Valenzbetätigung von *a* von größter Wichtigkeit. Werner hat sie als „Koordinationszahl" bezeichnet. Er definiert diese[1]) als den Zahlenausdruck, der angibt, wie viele Atome in direkter Bindung mit dem betreffenden Elementaratom stehen, d. h. in erster Sphäre um dies gelagert sind, unabhängig davon, ob die Kettung durch Haupt- oder Nebenvalenzen oder durch eine oder mehrere Valenzen erfolgt. Es ist nicht immer notwendig, daß der Maximalwert der Koordinationszahl erreicht wird, die maximale Koordinationszahl ist aber ein scharf umschriebener Zahlenbegriff, der die anderen zur Charakteristik der Affinitätsabsättigung dienenden Zahlenbegriffe an Bedeutung darum übertrifft, weil er die durch sie gegebene Grenze der Absättigung überhaupt erst ermöglicht. Die Koordinationszahl ist nur in geringerem Maße abhängig vom Bau des Atoms, sowie von seiner Hauptvalenzzahl. Eher wird der Hauptvalenz durch die Koordinationszahl nach oben hin eine Grenze gesetzt. Selbst die Edelgase, welche keine Hauptvalenz haben, besitzen eine Koordinationszahl, die z. B. in den Edelgashydraten sichtbar wird. Eine Beziehung zwischen Hauptvalenz und Koordinationszahl besteht nur insofern, als gegenüber einwertigen Elementen niemals eine größere Hauptvalenzzahl zur Beobachtung kommen kann, als die Koordinationszahl ist. Gegenüber mehrwertigen Elementen ist das aber sehr wohl möglich, denn solche nehmen, als einheitliche Massen, sehr oft nur eine einzige „Koordinationsstelle" ein, selbst wenn sie mehrere Elektronen des Zentralelementes auf sich ziehen.

Um das Zentralatom koordiniert sind sowohl durch Hauptvalenz, wie durch Nebenvalenz gebundene Atome oder Gruppen. Die Art der Bindung spielt für die Koordination keine Rolle, da sie ja nur ein Ausdruck der räumlichen Zusammengehörigkeit, nicht aber ein solcher ist, für den es maßgebend wäre, ob diese

[1]) Z. Elektroch. 17, 604 (1911)

Verkettung durch Elektronen, Kraftfelder oder anderes erfolgt. Deshalb können voluminose, mehrwertige Radikale (SO_4'', CO_3'') je nach Art ihrer Einschiebung im Molekul auch nur eine oder aber mehrere Koordinationsstellen besetzen.

Da die Koordinationszahl angibt, wie viele Komponenten in direkte Beruhrung mit der Wirkungssphäre des sie betätigenden Atoms treten können, so wird sie abhängig sein

1. von der Größe der Wirkungssphäre des sie betatigenden Atoms,
2. von der Größe der dies Atom berührenden Komponenten.

Denn je großer das Zentralatom ist, um so mehr Komponenten werden sich um es herumlagern konnen, und je größer diese Komponenten sind, um so kleiner wird die Anzahl derselben sein, die man in direkte Berührung mit dem Zentralatom bringen kann. Es ist eine alte Erfahrung, daß z. B. mit wachsender Große des Halogens dessen Fahigkeit sinkt, mit Metallen in Verbindung treten zu können. Beispiele hierfur sehen wir in der Abnahme der Bestandigkeit der Pentahalogenide des Phosphors oder Arsens vom Fluor zum Jod, in der Maximalreihe $OsCl_8$, $OsBr_6$, OsJ_4, in der Nichtexistenz der hoheren Jodide beim Blei, Eisen, Kupfer u. a. m. Allerdings wirkt, gemaß den KOSSEL-FAJANSschen Anschauungen, das größere Atomvolumen auch insofern schwächend auf den Zusammenhang, als bei gleichbleibender Ladung deren Wirksamkeit zur Verbindungsbildung vermindert wird, wenn sie in großerer Entfernung lokalisiert zu denken ist. Aber noch so intensive Anziehung kann nicht zur Bildung eines stabilen Gebildes führen, wenn dessen Komponenten nicht durch Anlehnung an ihre Wirkungsspharen in einen Ruhezustand kommen konnen.

Schon WERNER hat bemerkt, daß die Elemente mit kleinstem Atomvolumen, wie Kohlenstoff, Bor, auch Stickstoff, die kleinsten Koordinationszahlen besitzen Besonders typisch ist dies für das Metall mit kleinstem Atomvolumen, das Beryllium, das als einziges mehrwertiges Metall die Koordinationszahl vier zeigt, während alle anderen mindestens die Koordinationszahl sechs aufweisen. Würden allein die Gründe der Ladungslokalisation maßgebend sein, so sollte gerade dies kleine Metall eine hohe Anziehung besitzen. Es mag dies ubrigens fur die Intensitat der Anziehung wirklich der Fall sein, für die Quantität der anziehbaren Reste ist es jedenfalls nicht so.

Wenn auch die Koordinationszahl so in der Hauptsache von der Bedeckungsmoglichkeit des Zentralatoms bedingt wird, so kann sie doch auch durch die Natur der anderen Verbindungskomponenten beeinflußt werden. Unzweifelhaft bestehen Beziehungen nicht nur zwischen den koordinierten Resten und dem Zentralatom, sondern auch zwischen ihnen und den anderen Bestandteilen der Verbindung. So ist die Bindungsfestigkeit bzw. Bindungsmöglichkeit von Kristallwasser bzw. Kristallammoniak, die Existenzfähigkeit von Doppelhalogeniden u. a. m. nicht nur vom Zentralatom abhangig. Die Dissoziationstemperaturen der Ammoniakate oder Hydrate verschiedener Salze des gleichen Metalls liegen ja in ganz verschiedenen Hohen, die Maximalvalenz verschiedener Salze des gleichen Metalls gegen Ammoniak kann sogar eine ganz verschiedene sein[1]), manche Salze eines

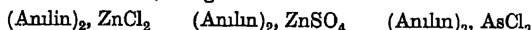
[1]) EPHRAIM, Ber. 46, 3103 (1913).

Metalls kristallisieren mit viel Kristallwasser, andere mit weniger, wieder andere sind ganz kristallwasserfrei. Es übt daher die Beanspruchung des Zentralatoms durch die anderen Atome jedenfalls eine Wirkung auf die Anlagerung, somit auf die jeweilige Koordinationszahl aus. Wenn man sich nun vorstellt, daß die Bindung der Neutralteile mit Hilfe der Kraftfelder geschieht, die an der Oberfläche der Atome entstehen, so muß die Möglichkeit der Berührung dieser Kraftfelder von deren Form und natürlich auch von ihrer Zahl abhängig sein. Freiliegende oder sich nach außen wölbende Kraftfelder werden die Anlagerung mehr begünstigen als bedeckte oder schmale, selbst wenn ihre Intensität geringer ist. Das gilt natürlich nur für die *Zahl* der Bindungsmöglichkeiten, nicht für ihre Intensität. In diesem Sinne muß auch die *Elektrovalenz* einen gewissen Einfluß auf die Koordinationszahl ausüben Macht man für die Anlagerung, z. B. von Ammoniak an Silberchlorid das Kraftfeld verantwortlich, das sich zwischen Metall und Halogen herausbildet[1]), und ebenso für diejenige beim Nickelchlorid die *beiden* Kraftfelder zwischen Nickel und den *beiden* Halogenatomen, so wird es verständlich, daß Silberchlorid nur halb soviel Ammoniakmoleküle zu binden vermag als Nickelchlorid, und daß überhaupt bei *einwertigen* Metallen im allgemeinen im Maximum *Triammine*, bei zweiwertigen dagegen im allgemeinen *Hexammine* entstehen können[2]). Man kann sich die Sache vielleicht so vorstellen, daß man annimmt, die Neutralteile lagern sich „gürtelförmig“ um das Kraftfeld zwischen Metall und Halogen; dann wird beim Ag-Cl *ein* solcher Gürtel entstehen können, beim Cl-Ni-Cl dagegen deren zwei. Bei noch höherwertigen Metallen wird unter Umständen eine noch höhere Anzahl von Gürteln sich bilden können, wie denn auch bei den hochwertigen Metallen die Koordinationszahl sechs am leichtesten überschritten wird. Man kennt in der Tat bei ihren Salzen besonders wasserreiche Hydrate und auch höhere Ammoniakate als die Hexammine. Aber in Anbetracht des ziemlich großen Volumens, das die Ammoniakmoleküle selbst besitzen, werden sie nicht in unbegrenzter Menge sich um das Zentralatom herumlagern können, sondern eine weitere Anlagerung durch ihre eigene Gegenwart behindern.

Die durch WERNER begründete und durch Röntgenaufnahmen erwiesene Oktaederkonfiguration der Koordinationsverbindungen erklärt sich auch zwanglos

[1]) Ein solches Kraftfeld muß natürlich für die Anlagerung ebenso berücksichtigt werden, wie das S 253 erwähnte zum Einzelatom gehörige

[2]) Bereits LACHOWICZ, Monatsh. **10**, 902 (1889), erkannte, daß mit wachsender Zahl der das Metall mit dem Säurerest verbindenden Valenzen die Fähigkeit zur Addition des Salzes, die Größe seiner Nebenvalenzzahl, steigt In einer Reihe wie


$(Anilin)_2, ZnCl_2$ $(Anilin)_2, ZnSO_4$ $(Anilin)_3, AsCl_3$

ist die Zahl der angelagerten Anilinmoleküle gleich der Zahl der Wertigkeiten der Säurereste. Dieser Forscher bezieht diese Valenzen auf die *Säure*, weil er in derartigen Additionsprodukten eine Art von *Salzbildung* des Anilins mit dem Säurerest annahm Er hebt aber bereits hervor, daß man ebensogut die Basizität des Metalls für die Höhe der Wertigkeit gegenüber Anilin verantwortlich machen könnte

Auch KURNAKOW, J pr. Ch (2) **52**, 490 (1895), weist darauf hin, daß in Kristallwasserverbindungen die Zahl der Wassermoleküle mit der Zahl der im Salz vorhandenen Säurereste wächst, daß sie aber doch, pro Hauptvalenz gerechnet, mit steigender Wertigkeit des Metalles fällt So bindet Natriumjodid fünf, Calciumjodid sechs, Stannichlorid acht Moleküle Wasser. KURNAKOWS Material ist aber viel zu gering, um die Frage mit einiger Sicherheit zu erledigen.

bei der Annahme der Gürtel. Wenn in jedem dieser Gürtel drei Ammoniakmoleküle Platz haben und diese (nunmehr dreieckigen) Gürtel bei einem zweiwertigen Metall derart gegeneinander gelagert werden, daß auf jeder Seite des Metalls ein Gürtel liegt, so daß dem Zwischenraum zwischen zwei Ammoniakmolekülen des einen Gürtels ein Ammoniakmolekül des anderen gegenüberliegt, so nehmen die sechs Ammoniakmoleküle Stellungen ein, die den Ecken eines Oktaeders entsprechen. In der Fig. 86 befindet sich das Metall innerhalb des Oktaeders, dessen Ecken die Ammoniakmoleküle tragen. Die beiden dunkel gezeichneten, einander gegenüberliegenden Flächen sind durch die Ammoniakmoleküle des gleichen „Gürtels" gelegt. Die durch ihre Mittelpunkte sowie den des Metalls gedacht führende Achse trifft auch die Mittelpunkte der die „Gürtelflächen" berührenden beiden äußern Kugeln, welche die Halogenatome darstellen. Die „Gürtelflächen" liegen zwischen den Metall- und Halogenatomen.

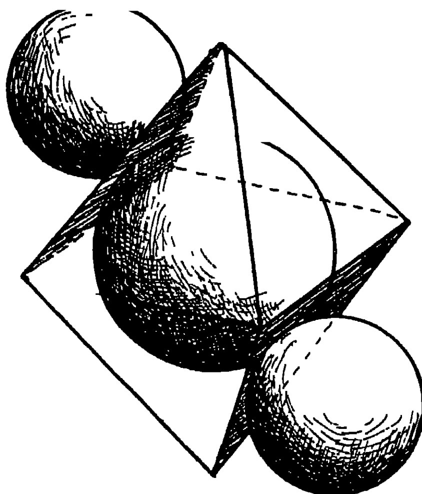


Fig. 86. An den Ecken der schraffierten Oktaederflächen liegen die sechs Neutralteile des Moleküls $[YR_6]X_2$. Y ist die mittlere Kugel, X die äußeren

Im Sinne dieser Vorstellungen ist es sehr wichtig zu wissen, wie die geometrischen Möglichkeiten der gegenseitigen Berührung von kugelförmig gedachten Atomen liegen[1]). Eine solche Rechnung hat R. STRAUBEL[2]) durchgeführt. Denkt man sich um eine starre Kugel (Zentralatom) vom Radius $R = 1$ mehrere (n) andere starre Kugeln (koordinativ gebundene Atome) von untereinander gleichem, sonst aber unbekanntem Radius (r), so wird die Frage zu erörtern sein, wie groß höchstens r werden darf, damit n Kugeln um das Zentralatom Platz haben. Die Tabelle S. 278 gibt darüber Auskunft. Sie enthält unter B (Bedeckungszahl) noch den Prozentsatz einer das Ganze umhüllenden Kugeloberfläche, der beschattet werden würde, wenn im Innern der Zentralkugel eine Lichtquelle wäre, die durch die koordinierten Kugeln abgeblendet würde

Hierzu ist zu bemerken, daß für alle n-Werte mit Ausnahme des Wertes 5 die Packung so dicht ist, daß eine Verschiebung der angelagerten Kugeln ohne Aufhebung der Berührung mit der Zentralkugel nicht möglich ist. Von Interesse ist ferner, daß das Fünfer- und Sechsersystem, sowie das Elfer- und Zwölfersystem genau den gleichen kritischen Radius besitzen.

Schon früher hatte v. SANDEN[3]) nachgewiesen, daß dort, wo bei der hier in Betracht gezogenen Anordnung fünf Kugeln um das Zentralatom gerade noch Platz

[1]) Eine Berührungstheorie der Valenz vgl. BOESEKEN, S 328 (Fußnote)
[2]) Z anorg Ch 142, 133 (1925) — [3]) Z anorg Ch 114, 24 (1920)

n	r_n (für $R = 1$)	R_n (für $r_n = 1$)	Anmerkung über die räumliche Anordnung der angelagerten Kugeln	B in %
3	6,464	0,1548	Mittelpunkt in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks	75,00
4	4,449	0,2165	Mittelpunkt in den Ecken eines Tetraeders	84,54
5	2,414	0,4143	Je eine Kugel an den Polen, dazwischen ein Dreierring	73,22
6	2,414	0,4143	Mittelpunkt in den Ecken eines Oktaeders	87,87
7	1,691	0,5913	Eine Polkugel, zwei Dreierringe . . .	77,77
8	1,549	0,6455	Zwei Viererringe	82,32
9	1,366	0,7323	Drei Dreierringe	82,58
10	1,200	0,8335	Eine Polkugel, drei Dreierringe . . .	80,90
11	1,108	0,9022	Zwei Polkugeln, drei Dreierringe . .	82,17
12	1,108	0,9022	Mittelpunkte in den Ecken eines Ikosaeders	89,64
20[1])	0,555	—	Ecken eines Pentagondodekaeders .	—

haben, auch noch eine sechste mit gleichem Radius Platz haben muß[2]). Hiermit hangt es wohl zusammen, daß die Zahl funf als maximale Koordinationszahl kaum auftritt. Zwar gibt es Verbindungen, welche fünf Molekule Wasser oder Ammoniak enthalten und wahrscheinlich nicht mehr als diese addieren können. Solche finden sich besonders bei Salzen schwefelhaltiger Säuren. Aber bei ihnen ist es fraglich, ob die Bruttoformel die Zusammensetzung der Einzelmoleküle wiedergibt, die Einzelmoleküle sind in ihnen moglicherweise wiederum zu Komplexen vereinigt, in denen eine höhere Koordinationszahl sehr wohl angenommen werden kann[3]), oder in denen mindestens auch der Saurerest Koordinationsstellen einnimmt. Wichtig ist, daß die in diesen Salzen enthaltenen Metalle, wenn man sie in andere Salze überfuhrt, z. B. in Halogenide, stets doch eine hohere Koordinationszahl, meist 6, aufweisen.

Mit der überaus großen Haufigkeit der maximalen Koordinationszahl sechs steht in guter Übereinstimmung, daß für sie, nachst der Koordinationszahl zwolf, die Bedeckungszahl am großten ist Die selten beobachtete Koordinationszahl sieben ist nach obiger Tabelle, wenn auch in recht kleinem Existenzgebiet, möglich. Koordinationszahlen von mehr als acht haben nach der Tabelle sogar sehr große Existenzmöglichkeit, finden sich aber dennoch selten, weil sie Größen fur die Zentralatome erfordern, die kaum vorkommen. Wo dennoch Verbindungen mit mehr als acht koordinierten Resten auftreten, sind diese meist nicht als solche einer Koordinationssphare zu deuten, sondern enthalten die koordinierten Reste in mehreren Schalen (vgl anderen Ortes).

[1]) Berechnet von M LEMBERT, Z phys. Ch 104, 109 (1923), der aber das Vorkommen dieser Zahl wenigstens in normalen Fallen für unwahrscheinlich halt, im Hinblick auf die Abstoßung, die so viele gleichnamig geladene Korper aufeinander ausuben

[2]) Fur die Anordnung von acht Kugeln sind zwei Moglichkeiten vorhanden, ebenfalls fur zehn Kugeln. Zwolf Kugeln kann man in mindestens funf Arten anwenden WIRTINGER, Z. anorg Ch 114, 25 (1920)

[3]) EPHRAIM, Ber. 59, 1221 (1926)

G. F. HÜTTIG[1]) hat ein interessantes Schema entworfen, nach dem er die voraussichtliche maximale Koordinationszahl aus der Größe des Atomvolumens der Elemente abzulesen vermag. Er setzt die Reihenfolge der Ionengrößen näherungsweise gleich der Reihenfolge der Atomvolumina, so daß der Radius R des Zentralatoms in dritter Potenz gleich dem Atomvolumen multipliziert mit einem Proportionalitätsfaktor k ist:

$$R^3 = k \cdot \text{Atomvolumen}.$$

Bei Halogeniden liegt der Übergang von der Koordinationszahl vier zur Zahl sechs sicher zwischen der Atomgröße des Berylliums (5,4) und der des Nickels (6,67). Wird er als dicht unter dem Volumen des Nickels liegend, nämlich bei 6,64, angenommen, so ergibt sich k zu 0,01072. Damit sind dann alle Werte festgelegt, bei denen Übergang von einer maximalen Koordinationszahl zu einer anderen stattfindet. Diese liegen für

max. Koord.-Zahl·	3—4	6—7	7—8	8—9	9—10	10—12
beim Atomvolumen.	0,95	19,3	25,1	36,7	54,0	68,5

Die Existenzgebiete der verschiedenen maximalen Koordinationszahlen bei den einzelnen Elementen gibt die folgende Figur, bei der die Elemente in Form der bekannten Kurve der Atomvolumina als Funktion des Atomgewichts angeordnet sind.

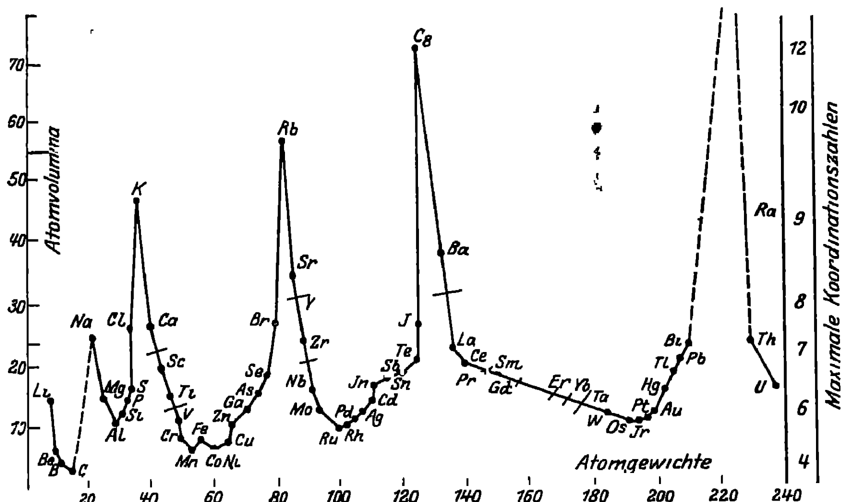


Fig 87 Atomvolumen und Koordinationszahl

HÜTTIG kontrolliert das Zutreffen seiner Folgerungen an den Existenzgebieten der Chlorid-Ammoniakate, wo sie sich recht gut bestätigen. Bei den Chloriden der schwereren Alkalien, die nach dem Schema gerade besonders viel Ammoniak anlagern sollten, treten zwar Ammoniakate überhaupt nicht auf, doch kennt man hier Amalgame, die zwölf Atome Quecksilber enthalten Die Wahl der Chloride als Vergleichsmaterial ebenso wie die der Ammoniakate ist zwar einiger-

[1]) Z. anorg Ch 142, 135 (1925)

maßen willkürlich und HÜTTIGS Berechnungen wurden bei Salzen fast aller anderen Säuren oder Anlagerungsverbindungen weniger zutreffend ausfallen. Aber auch die Konstante k ist ja für die verschiedenen Verbindungsklassen verschieden, und es kann recht wohl angenommen werden, daß die Ionenvolumina der Metalle sich bei Verbindung mit anderen Säureresten derart verändern, daß, wenn man sie richtig einsetzen würde, nun wieder gute Übereinstimmung erfolgen könnte. Auch sonst liegen zwar einige Unstimmigkeiten zwischen Beobachtung und Berechnung vor, aber man kann nicht erwarten, daß die überaus einfache Voraussetzung der HÜTTIGschen Arbeit nicht durch Komplikationen gestört wird, die sich noch nicht übersehen lassen. Zweifellos verdient seine Untersuchung großes Interesse als erster Versuch, die räumliche Bedeutung der Koordinationserscheinungen rechnerisch auszuwerten.

In nicht wenigen Fällen treten Koordinationszahlen auf, die den nach der Volumgröße der Zentralatome zu erwartenden Wert bedeutend übersteigen, oft ihn verdoppeln. So weisen die Alaune pro Atom dreiwertigen Metalls 12, d. h. 2 · 6 Wassermoleküle auf, komplexe Säuren enthalten pro Phosphor- oder Arsenatom 12 MoO_3- oder WO_3-Reste, auch Ammoniakate mit sehr erheblichem Ammoniakgehalt sind bekannt. Diese Tatsache hat bereits WERNER durch Annahme von „Doppelmolekülen" der angelagerten Teile erklärt. Er versuchte, hierdurch die Molekülzahl herabzudrücken, aber es ist sterisch kaum denkbar, daß die beiden Hälften des Doppelmoleküls dem Zentralatom gegenüber die gleiche Rolle spielen und daß eine so große Anzahl von Neutralteilen das kleine Zentralatom direkt berührt. Wir müssen uns daher eine andere, gleichfalls auf WERNER zurückzuführende Vorstellung zu eigen machen, die darin besteht, daß um das Zentralatom herum in mehreren Sphären Anlagerung erfolgen kann. Es braucht dann die in der inneren Sphäre vorhandene Anzahl von Koordinationsgliedern eine normale Höhe nicht zu überschreiten. Mehrere Sphären sah WERNER in Salzen, wie z. B. $[PtCl_6]K_2$, in denen die Cl-Atome die innere, die K-Atome die äußere Sphäre besetzen. In zweiter Sphäre glaubte er immer nur ionisierbare Reste annehmen zu müssen. Es ist nur ein kleiner Schritt zu der Annahme, daß auch gleichartige Atome oder Moleküle in mehreren Sphären existieren können. Es mögen im Alaun sechs Wassermoleküle die erste, sechs weitere die zweite und die Säurereste dann die dritte Sphäre besetzen. Es fragt sich nur, wie die Moleküle der zweiten Sphäre an die der ersten gebunden sind, bzw. welche Beziehung sie zum Zentralatom haben. Wohl alle Neutralteile, die in so großer Menge addierbar sind, haben die Fähigkeit, als Dipole zu fungieren. Selbst wenn dies Vermögen nur schwach ist, so muß die Dipolnatur dadurch gestärkt werden, daß der Neutralteil sich mit einem Pole an das, z. B. positive, Zentralatom anschließt. Es wird dann seine negative Ladung zu diesem herangezogen, seine positive wie durch Kondensatorwirkung ebenfalls beeinflußt werden und nun imstande sein, aktiver einem zweiten Molekül entgegenzutreten und dies zu binden. So erhält man um das Zentralatom herum einen Mantel von Neutralteilen, der ähnlich aufzufassen ist, wie der von Solvaten getragene Wassermantel[1]). Man kann also annehmen, daß besonders ammoniak-

[1]) Auch nach MAX E. LEMBERT, Z. phys. Ch. 104, 107 (1923), kann das Zentralion dann als gesättigt betrachtet werden, wenn es von den Addenden räumlich so umgeben ist, daß kein

reiche Ammoniakate, z. B. Kobaltiake, welche über die normale Zahl hinaus noch Ammoniakmoleküle addiert haben[1]), solches als „Solvatammoniak" enthalten. Wenn man annimmt, daß der Atombau des Kristalls bei dieser „Solvatisierung" unverändert bleibt, wie dies für Zeolithe bei der Wasseranlagerung nachgewiesen ist, so kann natürlich die Anlagerung nur dann erfolgen, wenn das Innere des Kristallgebäudes Platz läßt für Einschiebung solcher Neutralteile („Packungsammoniak", „Packungswasser"). Platz aber wird vor allem dann vorhanden sein, wenn die Größe der Einzelbausteine recht verschieden ist, wenn z. B. große Anionen mit kleinen Kationen vereinigt sind. Bei Alternieren dieser Bestandteile werden dann Hohlen im Kristall vorhanden sein, die noch durch Packungsteile gefüllt werden konnen[2]). So sind in der Tat z. B. Salze kleiner Kationen mit sehr voluminosen, organischen Säureresten zu abnorm großer Ammoniakanlagerung befahigt[3]), während diese Befähigung sofort verschwindet, wenn für einen schon aus der Formel ersichtlichen Raumausgleich gesorgt wird. Somit begünstigt Größenverschiedenheit von Kation und Anion überhaupt Erhöhung der Koordination[4]).

Man kann ohne viel Unterschied diese vermehrte Aufnahme von Neutralteilen auch als Adsorption oder als feste Lösung auffassen. Die Adsorption vollzieht sich sicherlich nicht ohne Einwirkung chemischer Affinität, wie sie ja auch hier durch Dipolbildung angenommen wird. Die „feste Losung", eine innige, mehr oder weniger regelmaßige, molekulare Mischung mehrerer Bestandteile ist ebenfalls von der Raumgebung derselben beeinflußt, lockereren Gesetzen folgend als der Isomorphismus, aber doch solchen, die mit den Isomorphiegesetzen in Beziehung stehen. So hängt also die Hohe der Koordinationszahl nicht nur ab von der absoluten Größe der Bestandteile, sondern auch von deren gegenseitigen Großenverhältnissen, sicherlich auch von ihren gegenseitigen elektrischen Beeinflussungen, über die aber noch nicht Genugendes bekannt ist. Die Betätigung einer Koordinationszahl, ja das Auftreten von Koordination überhaupt, wird erst ermoglicht durch günstige räumliche Verhaltnisse. Sind dieselben, z. B. durch gleichformige Packung von Kation und Anion im Kristall ungünstig, so tritt Koordination nicht oder weniger in Erscheinung, falls nicht durch Einwirkung des zu koordinierenden Teiles das ganze Kristallgebäude auseinandergerissen wird.

§ 80. Bindungsfestigkeit und Bindungsmoglichkeit. Bei der Betrachtung der Möglichkeit des Auftretens von Verbindungen, besonders Nebenvalenzverbindungen, also der Offenbarung der Valenz, muß man daher zwei diese beeinflussende Faktoren auseinanderhalten, die Bindungsfestigkeit und die Bindungsmoglichkeit Beide sind Voraussetzung für eine bestimmte Valenzhohe. Ist die Bindungs-

weiteres Atom (Ion) mehr an dasselbe unmittelbar herantreten kann, wenn es also allseitig von seinen Addenden umhullt ist Immerhin ist noch eine Bindung in zweiter Sphare möglich, doch muß dieselbe entsprechend den stark geschwachten elektrostatischen Bindungskraften, die nach dem COULOMBschen Gesetz mit dem Quadrate der Entfernung abnehmen, von der in der ersten Sphare scharf geschieden sein, sowohl der Großenordnung wie dem Wesen nach

[1]) Vgl. EPHRAIM, Z anorg. Ch **147**, 24 (1925) — [2]) Vgl. auch L CLARK, A QUICK und W HARKINS, J. Am. Soc **42**, 2483 (1920). — [3]) EPHRAIM, Ber **59**, 644 (1918)

[4]) Eine Herleitung dieser Regel aus elektrostatischen Motiven vgl J J THOMSON (S. 255), vgl ferner S 301.

festigkeit, welche gemeinhin durch die Affinitat bedingt wird, gering, so wird die Maximalvalenz schon durch geringe äußere Einflüsse (Temperaturerhohung) herabgedrückt oder aufgehoben werden konnen. Ist die *Bindungsmoglichkeit* gering, weil die raumlichen Verhältnisse ungünstig liegen, so wird selbst bei großer Affinitat die Verbindungsbildung erschwert oder verunmoglicht sein. Große *Bindungsfestigkeit* haben wir z. B. bei den Ammoniakaten der Nickelsalze: das Jodid, welches sechs Moleküle Ammoniak zu addieren vermag, halt diese noch bei 235° fest. Große *Bindungsmoglichkeit* dagegen besteht z B. beim Bariumchlorid, daß unterhalb 0° acht Ammoniakmolekule kettet. Aber es verliert dieselben samtlich schon wenig über 0°, weil die *Bindungsfestigkeit* gering ist, wahrend Nickeljodid auch weit unterhalb 0° nicht mehr als sechs Ammoniakmoleküle aufnimmt, weil die raumliche *Bindungsmoglichkeit* fehlt.

Betrachten wir, durch welche Faktoren diese beiden, haufig die Betätigung der Nebenvalenz bedingenden Komponenten beeinflußt werden:

1. *Die Bindungsfestigkeit.* — Sie ist durch *Kleinheit* des Zentralatoms und durch Größe seiner Hauptvalenz begunstigt. Bei Ionen gleicher Wertigkeit ist die *Feldstarke* um so großer, je kleiner die Ausdehnung des Feldes ist (THOMSON, KOSSEL, FAJANS). Betrachtet man die Anlagerung von Neutralteilen als auf Anziehung zweier elektrischer Felder entgegengesetzten Vorzeichens beruhend, so wird mit steigendem Volum der Felder bei gleichem Ladungsquantum die „Affinität" kleiner werden. Erhoht man dagegen die Ladungszahl, indem man ein hoherwertiges Ion als Zentralion verwendet, so steigt bei gleichbleibendem oder annahernd gleichbleibendem Volumen des Zentralatoms dessen Feldstarke, also auch die Bindungsfestigkeit der Nebenvalenzbindung, wie dies ABEGG-BODLANDER, FAJANS und EPHRAIM teils theoretisch, teils durch experimentelle Belege dargetan haben.

2. *Die Bindungsmoglichkeit* — Sie ist gleichfalls durch die Volumverhaltnisse beeinflußt, jedoch in anderer Weise· Sie hangt von der Oberflachengroße des Komplexkernes ab und auch von dem Raumgebiet, welches *außerhalb* des Komplexkernes den angelagerten Partikeln zur Verfügung steht. Um einen großen Kern konnen sich viele Neutralteile versammeln. Es wird also der Faktor, der die Anlagerungs*festigkeit* herabsetzt, die zahlenmäßige Anlagerungs*moglichkeit* erhohen. Wird der Zentralkern durch andere ihn anziehende Materie nicht eingeengt, so werden sich die bipolaren Neutralteile sogar in *Ketten* an ihn hangen und es kommen so valenzvermehrende Affinitatsreste zum Vorschein, die unter raumlich ungünstigen Umstanden unbemerkt bleiben. Freischwebende Ionen, wie wir sie in Losung haben, konnen so das Maximum ihrer Affinitat zur Geltung bringen, weshalb die *Solvate* eine besonders große Anzahl von Neutralteilen enthalten.

§ 81. Die elektrostatische Komponente der Volumwirkung. Die *Ursache der großen Bedeutung des Volumens* fur die Valenzbetatigung laßt sich, soweit sie nicht in einer Veranderung der *Bedeckungsmoglichkeit* (vgl S. 277) liegt, am wahrscheinlichsten in der Wirkung *elektrostatischer Einflusse* sehen. Gleichgültig ob man die Valenzbetatigung bei derartigen Anlagerungen auf Elektronenaustausch, auf gemeinsame Elektronenbindung der Komponenten oder auf die anziehende Wirkung von Kraftfeldern (vgl. S 226) zuruckfuhrt, kann man die

„Deformierbarkeit" der Bestandteile, welche K. FAJANS so erfolgreich für zahlreiche Erscheinungen verantwortlich gemacht hat, auch für die Valenzbetätigung in Verbindungen irgendwie additiver Natur als wesentlich ansehen. Nach EPHRAIM[1]) wird, wenn man die Kraftfeldhypothese für die Anlagerungsverbindungen gelten läßt, die Auswolbung dieser Kraftfelder, auf Grund deren sich die Verbindung vollzieht, um so wirkungsvoller sein, je kleiner das Atom ist. Auf Grund der neueren Lehre von der Atomstruktur wird sich die Erklarung der Valenzverhältnisse bei additiven Verbindungen, im Ausbau der S. 259 gegebenen Theorie, wie folgt gestalten:

Betrachten wir zunachst eine kationisch komplexe Verbindung, wie z. B. $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, allgemein · $[Me(NH_3)_n]X_m$, in der das Ammoniak mit dem Metallatom in enger Bindung steht. Wir denken uns die Anlagerung des Ammoniaks an das Metallatom als unter Auswirkung von Kraftfeldern (vgl. S. 259) vollzogen. Befinden sich positive Kerne und negative Elektronen des Metallatoms nahe beieinander, d. h. ist das Metallatom klein, so ist sein Kraftfeld intensiv, die Anziehung der Ammoniakmolekule erfolgt stark, die Valenzgrenzen sind zu hohen Temperaturen verschoben. Wird dagegen bei gleichbleibendem Verhaltnis der Kernladungen zu der Zahl der Elektronen das Atom gedehnt, so werden die bindenden Kraftfelder voluminoser, jede Einzelstelle an ihnen also wirkungsarmer. Es muß daher bei Atomen ahnlichen Baues, wie Mn, Fe, Co, Ni, die Anziehungsintensitat mit steigendem Volumen der Atome fallen, was den Beobachtungen entspricht.

Die Wirkung des Anions auf die Lage der Valenzgrenzen des komplexen Kations ist bekanntlich entgegengesetzt (vgl. S. 287) Dies läßt sich folgendermaßen erklaren: Nach den Ausfuhrungen von K. FAJANS[2]) fallt die „deformierende" Wirkung von Anionen gleicher Außenelektronenzahl, wie z. B der Halogene, mit steigendem Volumen derselben. Die elektrostatisch wirksamen Stellen des großen Jodatoms bleiben vom Metallatom im Durchschnitt raumlich ferner als diejenigen des kleinen Fluoratoms. Deshalb stehen die Kraftfelder des Metallatoms im Jodid der Anlagerung von Neutralteilen mehr zur Verfugung als im Fluorid, wo sie zum Halogen hingezogen werden, die Valenzgrenzen bei Molekulanlagerung fallen in der Reihenfolge Jodid→Bromid→Chlorid→Fluorid Oxyde sind besonders ungeeignet zur Ammoniakanlagerung. Die Valenzgrenze wird also mit steigendem Volumen des Anions nach oben verschoben, die Volumwirkung ist umgekehrt wie beim Kation.

Man kann auch sagen, daß die Deformation des Kations nur bis zu einer gewissen Grenze moglich ist. Je naher dieser Grenze das Kation schon durch die Wirkung des Anions allein getrieben ist, um so weniger energetischer Spielraum bleibt fur die in gleicher Richtung liegende Betatigung von Neutralteilen.

Handelt es sich um Anlagerungsprodukte an neutrale Kerne, bei denen ein Gegensatz Kation-Anion nicht besteht, wie z. B. um Ammoniakate der elementaren Erdalkalimetalle, wie $Ca(NH_3)_6$, so muß mit steigendem Volumen des Metalls die Valenzgrenze nach tieferen Temperaturen verschoben werden, denn das ge-

[1]) Z phys Ch 81, 198 (1913) — [2]) Vgl. besonders K FAJANS und G. Joos, Z. Phys 23, 1 (1924).

dehntere Feld des größeren Metalls besitzt geringere Bindungsintensität. Ein Beispiel hierfür liefert die Verbindungsreihe $[Ba(NH_3)_6]$, $[Sr(NH_3)_6]$, $[Ca(NH_3)_6]$[1]), deren Dissoziationswärmen 10,32 bzw. 9,91 bzw. 9,65 Kal. betragen.

Ähnlich mögen die Verhältnisse auch bei Anlagerungsprodukten etwa von der Formel $[Me(NH_3)_2X_2]$ liegen, bei denen ein Gegensatz zwischen Anion und Kation nicht mehr existiert und die nicht in Ionen zu zerfallen vermögen. Bei diesen Verbindungen verschiebt sich bekanntlich die Valenzgrenze mit Volumveränderung der Säurereste in umgekehrter Weise, als wenn diese Säurereste ionogen gebunden sind. Man kann dies vielleicht so erklären, daß infolge der großen Nähe der Säurereste am Metallatom dessen Kraftfelder nicht nur von der Intensität, sondern auch vom Volumen der Kraftfelder des Säurerestes beeinflußt werden, derart, daß ein großer Säurerest eine große Stelle der Kraftfelder zuzudecken vermag, so daß für die Ammoniakmoleküle nur noch eine geringere Kraftfeldfläche zur Verfügung steht. Dann muß also Vergrößerung des Säurerestes die Valenzgrenze erniedrigen, während sie sie bei den rein ionogenen Verbindungen erhöhte. Es würden sich hier die Wirkungen den Bedeckungswirkungen an die Seite stellen, von denen S. 277 die Rede war und die Anlagerungsfähigkeit wäre rein sterisch stark beeinflußt. Man darf aber nicht außer acht lassen, daß die in den homöopolaren Verbindungen anders als in den heteropolaren angeordnete Elektronenkonfiguration an sich schon einen Unterschied im ganzen Verhalten hervorbringen kann.

Hält man die Richtigkeit dieser Bedeckungstheorie für weniger wahrscheinlich, so läßt sich eine Feldwirkungstheorie auch auf folgender, noch einleuchtenderer Basis aufbauen. In den homöopolaren Verbindungen umkreisen, nach den Anschauungen Knorrs und anderer, Elektronen beide Kernarten gemeinsam. Beide Kerne bilden hier eine positive Einheit, die mit den negativen Einheiten der Mäntel Kraftfelder entwickelt. Je kleiner die negativen Atome (und natürlich auch die positiven), um so kleiner die Kreise. Hier handelt es sich nicht mehr nur um eine Dehnung des anlagernden, positiven Restes, sondern das Gesamtvolumen des Moleküls mit der gemeinsamen Kernkombination übt die anziehende Wirkung aus. Es ist verständlich, daß diese mit Fallen des Gesamtvolumens, also auch des Volumens des negativen Bestandteils steigt, während sie bei ausgesprochen gegensätzlicher Wirkung zwischen Kation und Anion mit Fallen des Anionenvolumens fiel.

Vielleicht ist man als Folgerung davon überhaupt berechtigt, eine Verbindung, deren Ammoniakate mit steigendem Volumen des Säurerestes stabiler werden, als heteropolar anzusehen, während eine solche, deren Ammoniakate mit fallendem Volumen des Säurerestes beständiger werden, als homöopolar betrachten muß. So erklärt sich wohl auch, daß die Verbindungen der Metalle der Nebengruppe nicht selten ein entgegengesetztes Verhalten der Valenzgrenzen zeigen wie die der Hauptgruppen, da sie überwiegend zur Bildung homöopolarer Verbindungen neigen.

Natürlich sind die Verhältnisse bei räumlich komplizierten Säureresten, besonders solchen mehrbasischer Säuren, nicht so übersichtlich wie bei Salzen der

[1]) W. Biltz und G. F. Hüttig, Z. anorg. Ch. 114, 241 (1920).

Halogenwasserstoffsauren, da die Feldverteilung in einem mehratomigen Anion nicht ohne weiteres zutage liegt.

Auch die Verschiebung der Valenzgrenzen bei Wertigkeitswechsel des Zentralatoms laßt sich durch die Deformationserscheinungen leicht erklären. Geht ein zweiwertiges Kobaltatom in ein dreiwertiges über, so verliert es ein Elektron, wahrend die Zahl seiner Kernladungen die gleiche bleibt. Die Kerne müssen daher auf den ubrigbleibenden Elektronenmantel eine relativ stärkere Anziehung ausüben, der Mantel verengert sich, das Atomgebilde nimmt ein kleineres Volumen ein und wirkt demnach stärker anziehend auf die Neutralteile. In der Tat halten Chromoverbindungen das Ammoniak weniger fest als Chromisalze, Thallo- weniger als Thallisalze, und ähnlich ist es bei Platin-, Kobalt- und anderen Verbindungen[1]). Eine Ausnahme bilden die Eisensalze, bei denen die Anlagerungsprodukte des dreiwertigen Eisens labiler sind als die des zweiwertigen. Die Verschiebung der Valenzgrenze zu höheren Temperaturen bei Zunahme der Wertigkeit wurde bereits von ABEGG und BODLÄNDER[2]) vorausgesehen und auch nach der Auffassung von J STARK[3]) kann man sie erklären: Betrachtet man die Nebenvalenzbindung als hervorgerufen durch Übergreifen von Kraftlinien, die innerhalb eines Atoms oder Moleküls verliefen, auf ein anderes Atom oder Molekül, so wird dies Übergreifen um so besser stattfinden können, je mehr sich die Kraftfelder herauswolben. Die Auswolbung wird aber bei Anhaufung gleichnamiger Überschußladungen auf dem Atom an Intensitat zunehmen, somit wird eine Zunahme der Hauptvalenzzahl auch eine Steigerung der Nebenvalenzintensität bewirken.

Die Ursache, welche die Intensität der Valenzbetätigung der angelagerten Neutralteile bedingt, ist noch am wenigsten erkennbar. Bedenkt man, daß Ammoniak und Wasser besonders zu dieser Valenzbetatigung neigen, so könnte man geneigt sein, die bei diesen Korpern bekanntlich besonders große Dielektrizitatskonstante damit in Beziehungen zu bringen, ihre dissoziationserregende Wirkung, welche sich in der erheblichen Leitfahigkeit der Salzlösungen äußert, in denen sie als Lösungsmittel fungieren. Prüft man jedoch noch andere Neutralteile auf den Zusammenhang zwischen Haftfestigkeit und Dielektrizitätskonstante[4]), so läßt sich eine Beziehung mit Sicherheit nicht erkennen. Bei substituierten Ammoniaken beobachtet man dagegen eine solche bei dem Quotienten aus kritischer Temperatur und kritischem Druck. Wahrscheinlich spielt dagegen die Dipolnatur der Neutralteile eine Rolle bei ihrer Valenzbetatigung, diese ist bei Wasser und Ammoniak jedenfalls scharfer ausgeprägt als etwa bei HCl, HBr, SO_2, CO, NO und anderen Molekulen, die ein beschrankteres Anlagerungsvermogen besitzen[5]) Vgl. auch S 317

Daß bei obigen Betrachtungen naturlich nicht ruhende Kraftfelder aus ruhenden positiven und negativen Ladungen in Rechnung zu stellen sind, sondern Durchschnittslagen von solchen, wie sie durch die Bewegung der Elektronen hervorgebracht werden, wurde bereits S 259 erortert

[1]) F EPHRAIM und S MILLMANN, Ber 50, 529 (1917). – [2]) Z anorg Ch 20, 471 (1899) – [3]) Prinzipien der Atomdynamik III, 129 – [4]) F. EPHRAIM und R LINN, Ber 46, 3758 (1913) – [5]) F. EPHRAIM und CL AELLIG, Helv. chim Acta 6, 37 (1923), F EPHRAIM, Ber 58, 2262 (1925), 59, 790 (1926)

Will man die Bildung solcher Nebenvalenzverbindungen nicht auf Kraftfeldwirkung zurückführen, sondern, z B. im Sinne von SIDGWICK, auf Einordnung von Elektronen des angelagerten Bestandteils in das Elektronengebäude des Zentralatoms, so erklärt sich die Volumwirkung des Kations auf dessen elektrostatische Auswirkung in ähnlicher Weise. Je näher sein positiver Kern der anlagerungsfähigen Schale liegt, d. h. je kleiner das Atom ist, um so größer wird die elektrostatische Wirkung des Kerns nach außen hin sein. Je größer weiterhin das Anion ist, um so weniger wird dessen positiver Kern den des Kations in seiner anziehenden Wirkung schwächen können Haben sich Anion und Kation zu einem homoopolaren Gebilde zusammengeschlossen (Typus $[MeX_2(NH_3)_2]$), in dem die Elektronen beide Kernarten umkreisen, so bedingt das kleinere Volumen bei kleinerem Säurerest größere Anziehung des gesamten Gebildes

Dabei ist es natürlich unbenommen, auch für die Elektronen der angelagerten Teile gewisse geometrische Anordnungen anzunehmen, ohne daß diese Elektronen geradezu in das Elektronengebäude des anlagernden Körpers hineingezogen werden, wie dies SIDGWICK u a (vgl S. 244) verlangen J. J. THOMSON[1]) denkt sich z. B. die Koordinationszahl als durch die geometrische Neigung der angelagerten Atome zum Zentralatom bedingt. Er nimmt an, daß auch bei der Anlagerung Achterschalen von Elektronen eine Rolle spielen, die aus den koordinierten Atomen stammen. Kehren nun die angelagerten Atome, für welche Würfelkonfiguration der Elektronen angenommen wird, dem Zentralatom eine Ecke zu, so sind deren acht notwendig, um eine Achterschale zu bilden, die Koordinationszahl ist gleich acht Kehren sie ihm aber eine Kante zu, die also zwei Elektronen enthält, so genügen vier, um eine Achterschale zu bilden. Kehren sie ihm schließlich eine Fläche zu (vier Elektronen), so wird die Achterschale schon durch Anlagerung von zwei Atomen erreicht (Koordinationszahl 2). Bei der häufig vorkommenden Koordinationszahl 6 nimmt er an, daß vier Oktetts der angelagerten Atome dem Zentralatom eine Ecke zukehren und außerdem zwei eine Kante Dieser Hypothese wird man nicht ohne Bedenken folgen können, denn abgesehen davon, daß hierdurch unbeobachtete, allerdings vielleicht schwer erkennbare Isomerien auftreten müßten, scheint sie für symmetrische Radikale, wie $[SiF_6]''$, etwas kompliziert. Immerhin würde sie den relativ leichten Zerfall in $[SiF_4]$ und 2 F′ verständlich machen Einen Widerspruch gegen die obige Bedeckungstheorie enthält die Hypothese THOMSONS nicht

§ 82. Weitere Erfahrungsergebnisse über die Bedeutung des Volumens für die Valenz. Die Bedeutung des Volumens der Komponenten für die Möglichkeit der Existenz von Verbindungen ist zuerst durch Messung der Stabilitätsgrenzen von Metallsalz-Ammoniakaten erkannt worden[2]). F. EPHRAIM untersuchte zuerst, um den Einfluß verschiedenartiger elektrischer Ladung auszuschalten, ausschließlich Ammoniakate zweiwertiger Metalle und fand, daß im allgemeinen die Haftfestigkeit des Ammoniaks an dem Metallatom in der maximalen Additionsstufe um so geringer ist, je größer das Volumen des betreffenden Metalles ist. So bilden die Halogenide der voluminosesten zweiwertigen Metalle, wie Barium, Strontium, Calcium, Blei, Zinn, Quecksilber bei Zimmertemperatur überhaupt keine Hexammine oder Pentammine, während bei den weniger voluminosen Metallen Magnesium, Cadmium, Zink, Mangan, Kupfer, Eisen, Kobalt und Nickel solche auftreten. Das kleinstvolumige Metall, das Beryllium, vermag jedoch kein

[1]) J. Franklin Inst. **195**, 778 (1923). — [2]) F EPHRAIM, Ber. **45**, 1322 (1912), Z phys. Ch **81**, 513 (1913), **83**, 196 (1913), Ber **46**, 3103, 3742 (1913), **47**, 1828 (1914); **48**, 629, 624, 638, 646, 1770 (1915), **49**, 2007 (1916), Helv. chim Acta **6**, 37 (1923), Ber **50**, 529, 1069, 1088 (1917); **51**, 130, 236, 664, 706 (1918), **52**, 241, 940, 954 (1919), **53**, 548 (1920), **54**, 973 (1921), **58**, 2262 (1925), **59**, 790, 1219 (1926), Z anorg Ch **147**, 24 (1925), Helv. chim Acta **4**, 762, 900 (1921) u. a. m.

Hexammin mehr zu bilden, nicht weil die Bildungsintensitat ihm mangelt, sondern weil es, eben wegen seines sehr kleinen Volumens, nicht mehr die Moglichkeit besitzt, auf seiner Oberfläche sechs Ammoniakmolekule zu gruppieren. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Sulfaten dieser Metalle. Das Sulfat des kleinstvolumigen Metalls, des Berylliums, bindet wenig Ammoniak, weil die Bedeckungsmöglichkeit hier noch gering ist[1]). Die Metalle mit mittlerem Atomvolumen (Ni, Co, Mn, Cu, Fe, Zn, Cd) vermogen in ihren Sulfaten 5—6 Moleküle Ammoniak zu ketten, wahrend Zinn und Quecksilber deren nur 4 aufnehmen. Die größtvolumigen Metalle (Pb, Ba, Sr, Ca) nehmen überhaupt kein oder nur sehr wenig Ammoniak bei Zimmertemperatur auf. Ihnen schließt sich übrigens unerwarteterweise auch das Magnesium an, dessen Atomvolumen etwas geringer ist als das des Quecksilbers. Es ist bemerkenswert, daß diese Ergebnisse besser stimmen, wenn man das Volumen der elementaren Metalle, und nicht dasjenige ihrer Ionen[2]) zugrunde legt. Auch das Volumen der Ionen ist ja nicht konstant, sondern unter dem Einfluß der Gegenionen variabel, hier auch unter demjenigen der angelagerten Neutralteile Über das Ionenvolumen der Metalle in den Salzammoniakaten sind wir bisher nicht orientiert, es ist möglich, daß es sich unter der ausgleichenden Wirkung der volligen Sättigung mit Ammoniak wieder in eine Reihe ordnet, die derjenigen der elementaren Atome parallel läuft.

Gerade umgekehrt ist die Wirkung der Anionengroße auf die Lage der Valenzgrenze der Ammoniakate· je großer das Anion, um so lockerer die Bindung des Ammoniaks am Kation[3]) und ebenso erfolgt dadurch Umkehrung der Stabilitatsverhaltnisse, daß nach Austritt einer gewissen Anzahl von Ammoniakmolekülen am Metall genugend Koordinationsstellen frei werden, um dem Saurerest direkten Zutritt zum Metall, also Bildung einer homoopolaren Verbindung zu gestatten. So ist $[Ni(NH_3)_6]J_2$ stabiler als $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, dagegen $[Hg(NH_3)_2J_2]$ labiler als $[Hg(NH_3)_2Cl_2]$[4]). Dieser Satz von der „Stabilitätsumkehr" bei Umwandlung des komplexen Kations in ein neutrales Molekul ist später auch von W. Biltz vielfach bestätigt worden. Theoretische Deutungen vgl S. 284.

Die gleichen Erscheinungen uber Lage und Verschiebung der Valenzgrenzen, die sich bei Ammoniakaten zeigen, treten auch bei allen anderen Anlagerungsverbindungen und sogar Hauptvalenzverbindungen auf. Sie sind nicht nur bei Hydraten, Alkoholaten und Additionsverbindungen mit Aminen bemerkbar, sondern zeigen sich auch bei Polyhalogeniden, Additionsverbindungen von HCl, HBr, SO_2, ja selbst bei Carbonaten, Nitraten, Sulfaten und bei Peroxyden, die ja als MeO, CO_2, MeO, N_2O_5, MeO, SO_3 bzw. MeO, O aufgefaßt werden konnen und sich danach verhalten. Vielfach lassen sich Zahlenbeziehungen aufstellen, nach denen es gelingt, rein theoretisch die Lage des Dissoziationspunktes einer Verbindung nur aus Kenntnis des Atomvolumens ihrer Komponenten zu errechnen, wenn der Dissoziationspunkt einer anderen, ahnlichen Verbindung bekannt ist, also die Grenze der Valenzbetätigung aufzufinden. Als Beispiel seien nur einige Zahlen uber Polyhalogenide wiedergegeben[5]), aus denen sich zeigt, daß der Quotient aus der

[1]) Ber 59, 1219 (1926) — [2]) Vgl. z B V M Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, 26 Oslo 1926 — [3]) Ephraim, Ber. 46, 3105 (1913), 48, 624 (1915). — [4]) Z. phys Ch 81, 528 (1913) — [5]) Ephraim, Ber 50A, 1069 (1917)

absoluten Dissoziationstemperatur und der Wurzel aus dem Volumen des Metalls bei analogen Polyhalogeniden des Rubidiums und Caesiums innerhalb der Grenzen der Messungsfehler gleich ist:

Verbindung	p_{760}	$T\ \sqrt{v}$	$T_{Cs}\ T_{Rb}$
CsJ_3	250⁰	62,5	1,12
RbJ_3	192⁰	62,2	
$CsBr_3$	147,5⁰	50,2	1,11
$RbBr_3$	105,5⁰	50,6	
$CsJBr_2$	242,5⁰	61,8	1,12
$RbJBr_2$	186,5⁰	61,5	
$CsJCl_2$	209⁰	57,6	1,137[1])
$RbJCl_2$	151⁰	56,8	
$CsClBr_2$	124⁰	47,4	1,12
$RbClBr_2$	81⁰	47,7	
$CsCl_2Br$	138⁰	49,1	1,12
$RbCl_2Br$	93⁰	49,0	

Man konnte also unter Zugrundelegung des Quotientmittelwertes 1,12 den Dissoziationspunkt von z. B $RbJBr_2$ berechnen, wenn derjenige von $CsJBr_2$ bekannt ist Man kann ferner unter Benutzung des analog zu findenden Quotienten zwischen den Rubidium- und Kaliumverbindungen finden, daß der Dissoziationspunkt der strittigen Verbindung KJ_3 tiefer liegen muß als der Siedepunkt des Jods, da nun stabil immer diejenige Form ist, welche den kleineren Dampfdruck hat, so mußte aus KJ_3 Jod absublimieren und J_2 sich bilden; KJ_3 existiert also nicht.

Die Änderung der Valenzgrenze mit wechselndem Druck läßt sich ebenfalls bequem berechnen, da alle diese Verbindungen der Ramsay-Youngschen Regel ziemlich genau gehorchen. Man braucht also nur die Isochore einer einzigen derart dissoziierenden Verbindung zu kennen, um nach Kenntnis des Dissoziationsdruckes einer anderen Verbindung bei einer Temperatur auch denjenigen bei beliebigen anderen Temperaturen zu kennen, also die Verschiebung der Valenzgrenze mit Druck und Temperatur zu verfolgen. Die Gultigkeit der Ramsay-Youngschen Regel für recht verschiedenartige Verbindungsklassen wird in folgender, noch sehr erweiterungsfahiger Tabelle gezeigt·

Druck in mm	Wird erreicht von $CsJCl_2$ bei	Wird erreicht von $CsBr_3$ bei	$T_{Cs\,JCl_2}\ T_{Cs\,Br_3}$
200	169⁰	115⁰	1,139
300	181⁰	125⁰	1,141
400	189⁰	132⁰	1,141
500	196⁰	137⁰	1,144
600	202⁰	141⁰	1,147
700	206 5⁰	145⁰	1,144
			Mittel· 1,143

[1]) Die geringe Abweichung ist hier aus experimentellen Grunden erklarlich

Druck in mm	$ZnCl_2, 6NH_3$	$CsBr_3$	$T_{CsBr_3} : T_{ZnCl_2, 6NH}$	$CsJ, 4SO_2$	$T_{CsJ, 4SO_2}$ $T_{ZnCl_2, 6NH_3}$
200	34⁰	115⁰	1,264	−4,5⁰	1,143
300	41⁰	125⁰	1,267	2⁰	1,141
400	46,5⁰	132⁰	1,267	6,5⁰	1,143
500	51⁰	137⁰	1,266	10⁰	1,145
600	55⁰	141⁰	1,262	13⁰	1,147
700	57,5⁰	145⁰	1,265	15,5⁰	1,146
			Mittel: 1,265		Mittel 1,144

Druck in mm	$C_6H_4NO_2 \cdot N(CH_3)_2, 2\,HCl$	$T_{ZnCl_2, 6NH_3} : T_{C_6H_4 ..}$	$NiJ_2, 6NH_3 \cdot C_6H_6$	$T_{Ni ..}$ .. $T_{Zn ..}$
200	30⁰	1,013	75,5⁰	1,135
300	37⁰	1,013	82,7⁰	1,133
400	42⁰	1,014	88,5⁰	1,132
500	46⁰	1,016	93,2⁰	1,130
600	49,5⁰	1,017	97,4⁰	1,130
700	53⁰	1,014	100,5⁰	1,133
		Mittel: 1,014		Mittel: 1,132

Druck in mm	$CsAl(SO_4)_2, 12\,H_2O$	T_{Al} $T_{ZnCl_2, 6NH_3}$	BaO_2	T_{BaO_2} $T_{ZnCl_2, 6H_2O}$
200	89⁰	1,179	717⁰	3,227
300	96,5⁰	1,177	741,5⁰	3,231
400	102⁰	1,174	759⁰	3,230
500	–	–		
600	–	–	784⁰	
700	–	–	792⁰	
		Mittel: 1,177		

Es ist so ein Teil der Frage gelöst, die Existenzmöglichk
aus den Eigenschaften ihrer Komponenten vorauszusehen.
für thermisch dissoziierbare Verbindungen der genannten Ar
viele andere Verbindungsklassen. So läßt sich die Entstehun
Lösungen auskristallisierenden Doppelsalzen unter Berü
lumens ihrer Komponenten übersehen, also die Valenzgrenze ihrer Bestandteile festlegen[1]). Bei Tripelsalzen wie $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ ist z. B. ersetzbar:

1. Das Kupfer durch die Metalle Eisen, Kobalt, Nickel.
2. Das Blei durch die Metalle Calcium, Strontium, Barium.
3. Das Kalium durch Ammonium, Rubidium und Caesium.

Diese Vertretbarkeit gewinnt besonderes Interesse bei Berücksichtigung des Atomvolumens der in Frage kommenden Elemente. Deren Atomvolumina sind:

Ni	Co	Fe	Cu	Mn	Zn	Cd	Mg	H
6,6	6,8	7,1	7,1	7,4	9,2	13,0	14,0	14,1
Pb	Ca	Sr	Ba	Tl	Na	K	Rb	Cs
18,2	25,2	32,6	36,3	17,2	22,9	45,3	56,2	70,4

Man sieht nun, daß diejenigen Elemente, die einander vertreten können, in der Reihe der Atomgrößen die direkten Nachbarn sind.

[1]) EPHRAIM, Helv. chim. Acta 6, 920 (1923)

Die Valenzgrenzen eines Metalls sind übrigens durchaus nicht nur von ihm selbst abhängig, sondern wesentlich auch von den Säureresten, die sich mit ihm in Verbindung befinden. So zeigen bekanntlich Ammoniakate oder Hydrate verschiedener Salze des gleichen Metalls durchaus verschiedene Dissoziationstemperaturen In manchen Fällen[1]) wird die Valenzgrenze mit zunehmender Säurestärke der beteiligten Säure zu höheren Temperaturen verschoben, d. h. die Verbindungen der Salze starker Säuren werden beständiger als diejenigen der Salze schwacher Säuren, wie dies auch die Ausführungen von Abegg und Bodländer (vgl. S 226) verlangen; z. B. dissoziieren die Ammoniumsalze im allgemeinen um so leichter, je schwächer die in ihnen enthaltene Säure ist. Auch Ammoniakate von Salzen starker Säuren sind meist beständiger als diejenigen von Salzen schwacher Säuren. Jedoch ist dieser Parallelismus wohl kein direkter, sondern er rührt daher, daß Säurestärke und Anlagerungsvermögen beide ihrerseits durch die Volumverhältnisse, nicht als einzigem, aber als wichtigem Faktor, beeinflußt werden. Übrigens ist das Volumen der Atome ja an sich keine Naturkonstante, sondern es wird weitgehend beeinflußt durch die Einwirkung der in der Verbindung vergesellschafteten Atome, welche aufeinander deformierende Wirkung ausüben. Nicht nur in verschiedenem Ionisationszustand kann dies Volumen ein vollkommen verschiedenes sein, sondern auch in ähnlichem Ionisationszustand sind graduelle Verschiedenheiten unter der Einwirkung der Verbindungsgenossen zu beobachten[2]), durch welche natürlich die Valenzgrenzen Verschiebung erleiden müssen.

Schließlich kann der individuelle Atombau von wesentlichem Einfluß auf die Anlagerungsmöglichkeit sein. So addieren z. B. die Sulfate der Elemente der ersten vier Gruppen des periodischen Systems niemals Ammoniak, während die Sulfate der Elemente mit mehr als vier Außenelektronen hierzu imstande sind. Die Halogenide dieser Elemente sind jedoch zur Ammoniakaddition ebenso befähigt wie die der anderen Elemente. Dagegen ist die relative Beständigkeit der Halogenid-Ammoniakate der Metalle der Nebengruppen eine andere als die der Hauptgruppen. Es hängt dies ebenfalls mit Volumverhältnissen zusammen Infolge der bei der Salzbildung erfolgten starken Kontraktion steht in gewissen Fällen für eine weitere Kontraktion, die bei Anlagerung von Neutralteilen erfolgen sollte, keine oder nur noch geringe Energie zur Verfügung. Die Kontraktionen, welche bei der Bildung von Metallsalz-Ammoniakaten erfolgen, sind nämlich z. B. bei den Elementen Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan und Zink, prozentual gemessen, fast gleich, wenn man die Verbindungen gleicher Säuren vergleicht und die Volumina der unverbundenen Atome in Rechnung stellt. Berechnet man aber die Kontraktion unter Zugrundelegung des Volumens des fertigen Metallsalzes einerseits, des fertigen Ammoniaks andererseits, so findet man sie um so geringer, je größer die Kontraktion bei der Bildung des ammoniakfreien Salzes bereits war[3]). Es ist z. B. die Kontraktion bei der Bildung von $ZnCl_2$ schwächer als diejenige bei der Bildung von $NiCl_2$. Hingegen ist diejenige bei der Anlagerung von Ammoniak an $ZnCl_2$ nun um soviel stärker, als die bei der Anlagerung an $NiCl_2$, daß dadurch völliger Ausgleich

[1]) Ber. 46, 3103 (1913). – [2]) Ephraim, Helv. chim. Acta 7, 303 (1924), Ephraim und Bloch, Ber 59, 2692 (1926); 61, 63 (1928). – [3]) Ephraim, Helv chim Acta 7, 302 (1924).

erfolgt. Je stärker also die Kontraktion bei der Bildung des Grundkorpers ist, um so geringer ist das Bestreben, eine Reaktion einzugehen, die neue Kontraktion mit sich bringt, um so mehr ruckt also die Valenzgrenze zu niedrigeren Temperaturen.

W. Biltz und H G Grimm haben später diesen Satz folgendermaßen ausgesprochen[1]: Die Variation der Beständigkeit der Ammoniakate mit variablem Anion wird in erster Linie bestimmt durch die Variation der Gitterenergien der reinen Salze bei Wechsel des Anions Sie gelangten hierzu durch Zerlegung der Anlagerungsarbeit des Ammoniaks an ein Salz in zwei Faktoren: 1) Aufweitung des Salzgitters bis zu der Situation, die es im Ammoniakat einnimmt, 2) Einlagerung des Ammoniaks in das so geweitete Gitter.

Aus Kurven, in denen sie die Gitterenergien pro Mol. Salz als Abszissen, die Zahl der angelagerten Ammoniakmoleküle als Ordinaten abtrugen, die also ähnlich wie die „Valenzisobaren" die Zugehorigkeit von Nebenvalenzzahl zu Energiegröße darstellten, konnten sie folgende Sätze ablesen, in denen die Gitterenergie als bestimmend für die Lage der Valenzgrenze in ihrer vollen Bedeutung erscheint:

1. Die Gitterenergien von Ammoniakaten mit der gleichen Anzahl addierter Ammoniakmolekule fallen mit steigendem Radius sowohl des Kations wie des Anions, wenn die verglichenen Ionen die gleiche Anzahl von Außenelektronen haben

2. Die Gitterenergien der Ammoniakate von Salzen, deren Kationen 18—20 Außenelektronen haben, sind höher als die der entsprechenden Ammoniakate mit den Kationen der gleichen Periode des periodischen Systems, die 8 Außenelektronen haben.

3. Die Gitterenergien der verschiedenen Ammoniakate ein und desselben Salzes steigen mit der Zahl der angelagerten NH_3-Molekule. Der Zuwachs für je ein NH_3-Molekul nimmt mit der Zahl der schon angelagerten Ammoniakmoleküle ab.

4. Der Zuwachs an Gitterenergie fur die gleiche Zahl angelagerter NH_3-Molekule ist bei den verschiedenen Salzen von Kationen mit gleicher Außenelektronenzahl um so großer, je hoher die Ladung und je kleiner der Radius des Kations ist.

5. Die Differenzen zwischen den Gitterenergien der Ammoniakate mit gleicher NH_3-Zahl vom selben Kation und zwei verschiedenen Halogenionen fallen mit steigender Anzahl eingelagerter NH_3-Molekule, wenn das Kation 8 Außenelektronen hat, steigen dagegen, wenn das Kation 18 oder 20 Außenelektronen hat. Dieser Satz bedingt die von Ephraim aufgefundene Affinitatsumkehr in den von Biltz als „invers" bezeichneten Reihen, gegenuber den „normalen".

Einen Zusammenhang zwischen der Bildungswarme der Salze, die ja bei vergleichbaren Reihen einen Parallelismus zur Gitterenergie aufweisen kann, und ihrer Fahigkeit zur Nebenvalenzbetatigung hat bemerkenswerterweise schon 1889 Lachowicz[2]) festgestellt und Kurnakow[3]) hat ihn weiter diskutiert. Lachowicz fand, daß die Additionsfahigkeit organischer Basen an Metallsalze um so geringer wird, je großer die Bildungswarme des Salzes ist. Er belegt dies durch Gegenuberstellung der von Thomsen ermittelten Salzbildungswarmen mit der Stabilitat der Salzadditionsprodukte, die er teils durch Analyse der Zusammen-

---

[1]) Z anorg. Ch 145, 63 (1925) — [2]) J pr Ch. (2) 39, 99 (1889), Monatsh 10, 884 (1889). — [3]) J pr. Ch (2) 52, 184 (1895)

setzung feststellt, teils durch ihre Fähigkeit, aus wäßriger Lösung an Äther die Base abzugeben. KURNAKOW unterstützt seine Folgerungen noch durch Beifügung der ISAMBERTschen Zahlen über die Dissoziationstemperaturen der Ammoniakate, die er um so höher findet, je kleiner die Bildungswärme des zugrunde liegenden Schwermetallsalzes ist. Das Zahlenmaterial beider Forscher ist zu klein und zu wenig genau, um überzeugend zu wirken, aber es ist von hohem Interesse, weil hier zum ersten Male der Versuch vorliegt, Beziehungen der Temperatur des Valenzwechsels (Valenzschwelle) zur sonstigen Natur der Komponenten aufzufinden

Auch die Frage nach der Stabilität der Verbindungen bei gleichem Metall und wechselndem Säurerest hat LACHOWICZ bereits zu beantworten versucht. Er glaubte schon hier, allerdings auf Grund recht unzureichenden experimentellen Materials (KURNAKOW) ein umgekehrtes Verhalten festgestellt zu haben, als bei der Stabilität der Verbindungen von gleicher Säure und wechselndem Metall Die Valenzschwelle sinkt mit fallender Bildungswärme der Salze

Die Ursache für diese Erscheinungen sieht LACHOWICZ in dem Zusammenhang der Bildung der Additionsprodukte mit der Absättigung der Säuren. Wie man früher in den Ammoniakaten eine Art von Ammoniumverbindungen gesehen hatte, so glaubt er, auch die Additionsprodukte organischer Basen als eine Vervollkommnung der Salzbildung auffassen zu müssen. Ist der saure Charakter des Säurerestes durch das Metall wesentlich gesättigt, so ist seiner Meinung nach die Bildungswärme des Salzes groß, die Fähigkeit für weitere (Basen-) Anlagerung klein In Salzen mit geringer Bildungswärme ist das Additionsvermögen (Salzbildungsvermögen) der Säure noch nicht erschöpft (Schwermetallhalogenide), in solchen von großer Bildungswärme (Alkalihalogenide) ist es völlig befriedigt, sie addieren keine organischen Basen mehr. Auch ein „normales" Salz kann in diesem Sinne sauer, neutral oder sogar basisch sein, addieren tun nur die „sauren" Salze. Wenn bei gleichbleibendem Metall und wechselnder Säure die Valenzschwelle mit steigender Bildungswärme nach oben verschoben wird, so rührt dies daher, daß die stärkere Säure zwar stärkere Bildungswärme bedingt, daß aber doch ihr Sättigungszustand im Salz, absolut genommen, in höherem Maße unbefriedigt bleibt, so daß sie zur Anlagerung stärker befähigt wird.

Diese Vorstellungen erinnern an die später von ABEGG und BODLÄNDER geäußerten, daß das Additionsvermögen mit dem elektrochemischen Charakter der Komponenten parallel geht. Sie sind insofern irrtümlich, als sie in der Anlagerung der Basen einen Neutralitätsvorgang der Säure sehen. Betrachtet man aber die Neutralisation ebenfalls als eine Betätigung der Affinität, die ja die Festlegung der Valenzstufe zur Folge hat, so sind LACHOWICZ' und KURNAKOWS Anschauungen von den heutigen nicht mehr weit entfernt. Man würde heute sagen, daß um so weniger Affinität für weitere Valenzbetätigung übrigbleibt, je mehr bereits für die Salzbildung verbraucht ist. Setzt man die Bildungswärme mit der bei der Verbindungsbildung erfolgenden Kontraktion in Parallele, wie dies später geschehen ist, so folgt der gleichfalls gezogene Schluß, daß erhöhte Kontraktion bei der Salzbildung verringerte Möglichkeit der Valenzbetätigung bewirkt.

Die Stabilitäts-Regelmäßigkeiten sind am deutlichsten bei den Ammoniakaten von Metallsalzen zu beobachten, weil in diesen der angelegtere Neutralteil, das Ammoniak, fast ausschließlich vom Metall-Ion gebunden wird und nicht in direkter Bindung mit dem Säurerest steht. Das heißt nicht, daß der Säurerest die Haftfestigkeit des Ammoniaks am Metall nicht beeinflußt, er tut dies jedoch nur in-

direkt, insofern er primär das Metallatom beeinflußt und dies nun wieder eine veränderte Energie dem Neutralteil zuwenden kann Anders und komplizierter liegen die Verhältnisse bei Hydraten, wo der Neutralteil H_2O durchaus nicht nur mit dem Metallion, sondern auch mit dem Saurerest in direkter Bindung steht oder stehen kann, derart, daß das Sauerstoffatom des Wassers vom Metall, der Wasserstoff aber vom Saurerest direkt angezogen und nicht nur indirekt beeinflußt wird Deshalb liegen die Valenzverhaltnisse bei den Hydraten viel unubersichtlicher als bei den Ammoniakaten, denn die Intensität, mit der Anion und Kation den Wasserstoff bzw. Sauerstoff beeinflussen, ist verschieden, so daß wir nur die Resultante zweier im einzelnen unbekannter Einwirkungen als Haftfestigkeit des Wassers sehen. Zwischen den Grenzgliedern, in denen nur der Sauerstoff durch das Metall oder nur der Wasserstoff durch den Saurerest gekettet liegt, befinden sich alle moglichen Abstufungen, in denen beide Komponenten gemeinsame, ihrer Einzelgröße nach bisher unerforschbare Anziehungswirkung ausüben. Dazu kommt, daß die Dipolwirkung des Ammoniaks nur in verhaltnismäßig wenigen Fällen ausreicht, um Doppel-Ammoniakmoleküle zu bilden, während das Wasser recht häufig in bimolekularer Form in die Verbindung eingeht, daß sich aber nicht immer entscheiden läßt, ob man es mit mono- oder dimolekularen Wassermolekülen zu tun hat Daher ordnen sich die Stabilitatsverhältnisse der Hydrate, die Valenzbetätigungen gegenuber dem Wasser, nicht so offensichtlich den Gesetzen unter, die bei den Ammoniakaten erkennbar sind. Zweifellos bestehen analoge Gesetze bei den Hydraten auch, sie sind nur wegen ihrer komplizierteren Innenstruktur, ihres mehr verzahnten Baues, nicht immer deutlich erkennbar. —

§ 83. Andere empirische Regeln uber die Lage der Valenzgrenzen. Ehe die Bedeutung des Volumens und des elektrischen Einflusses der Komponenten auf die Stabilität der Verbindungen erkannt war, wurde tastend versucht, empirische Regeln aufzustellen, die die Lage der einzelnen Valenz- bzw. Nebenvalenzstufen verschiedenartiger, jedoch untereinander vergleichbarer Komponenten in übersichtliche Form bringen sollten. Für diesen Zweck hat W. Biltz in langjähriger, sorgfältiger Arbeit umfangreiches Material bereitgestellt, dessen zukünftige theoretische Auswertung vielleicht von großer Bedeutung werden wird, wenn auch die bisherige Behandlung durch Biltz nicht wesentlich über die Resultate seiner Vorganger hinausgeführt hat, oder, wo dies doch der Fall zu sein schien, der Kritik reichliche Ansatzpunkte bietet.

Zunachst hat W. Biltz[1]) auf Grund der bereits vorliegenden experimentellen Daten und ohne neues experimentelles Material beizubringen, die Frage zu beantworten gesucht, ob sich beim Vergleich verschiedener Verbindungen die bei Veranderung von Druck und Temperatur erfolgende Valenzänderung in allgemeingultige Regeln fassen laßt. Es handelte sich darum, zunachst für ein verschiedenwertig auftretendes Element die Grenzen zu ermitteln, innerhalb deren es eine konstante Valenz zeigt, und dann diese Wertigkeitsgrenzen bei verschiedenen Elementen zu vergleichen. Geeignetes Vergleichsmaterial laßt sich in solchen Fallen erzielen, wo die verschiedenen Wertigkeitsstufen durch heterogene, vollstandige

[1]) Nachr. K Ges Wiss. Gottingen **1908**; Z. phys. Ch. **67**, 561 (1909).

Gleichgewichte verknüpft sind, wo also die Dissoziationspunkte genau erkennbar sind, wie bei Oxyden von Metallen, bei Hydraten oder Ammoniakaten.

Die Betrachtung der sog. Valenzisobaren erwies sich hierbei als besonders förderlich. Trägt man in einem Koordinatensystem als Abszissen die Temperaturen ab, bei denen sich der thermische Zerfall vollzieht, und als Ordinaten die Zahl der angelagerten Teile, also z. B. für Ammoniakate der Formel MCl_2, nNH_3 die Werte von n, und verbindet man die sich hierbei ergebenden Flächenpunkte, so stellen diese Verbindungslinien die Valenzisobaren dar. In der Fig. 88 ist dies z. B. für die Ammoniakate von Zinkchlorid gezeigt. Es existieren hier die Verbindungen

$ZnCl_2$	1	2	4	6	10 NH_3
die bei Temp.	+430°	+260°	+54°	+23°	−62°

dissoziieren.

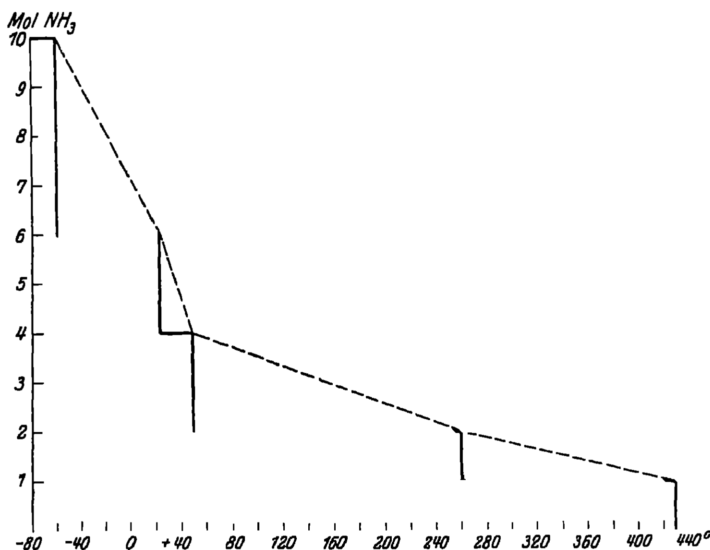


Fig 88. Existenzgrenzen —— und Valenz-Isobaren ---- von $ZnCl_2$, nNH_3

Auf Grund des damals vorliegenden, sehr unvollkommenen Versuchsmaterials glaubte Biltz die beiden folgenden Sätze als gültig ansehen zu dürfen[1]:

1. Für einen Stoff, der mehr als zwei Wertigkeitsmöglichkeiten zu betätigen vermag, sind die Valenzisobaren nach oben geknickte Gerade. Die Valenzisobare, welche die beiden niedrigsten Valenzstufen verbindet, ist schwächer geneigt als die Verbindungslinie der nächstfolgenden und so fort.

2. Für eine bestimmte Temperatur ist für Verbindungen von gleichem Typus die Neigung der Valenzisobaren konstant. Für benachbarte Temperaturen sind die Neigungswinkel nahezu gleich.

Der zweite dieser Sätze hat sich in keiner Weise bewährt und ist später offenbar auch von Biltz für die wichtigsten Verbindungsklassen fallen gelassen

[1]) Z. phys Ch 67, 591 (1909).

worden (vgl. jedoch S. 297, Legierungen). Den ersten hat er später vielfach umgeformt. Er trifft in nicht wenigen Fällen zu, doch ist die Statistik keine günstige[1]), die überaus zahlreichen Ausnahmen, für die W. Biltz recht gezwungene Deutungen gibt, lassen es unangebracht erscheinen, ihn ohne weiteres anzuwenden.

W. Biltz hat zunächst nicht versucht, das experimentelle Material zu erweitern. Erst mehrere Jahre später ist dies durch F. Ephraim[2]) in ausführlicher Weise geschehen und späterhin auch von Biltz nach Ephraims Methoden fortgesetzt worden, so daß jetzt ein ziemlich gutes Vergleichsmaterial vorliegt[3]). Auf Grund desselben hat W. Biltz[4]) eine ausführliche Zusammenstellung der Eigenschaften und des Verhaltens der Ammoniakate veröffentlicht und daran Betrachtungen über das Vermögen kristallisierter Salze, Ammoniak zu binden, geknüpft. Als wichtigste Resultate bei der Untersuchung der Valenzverhältnisse bei Ammoniakaten ergeben sich zwei Tatsachen. Erstens der überragende Einfluß räumlicher Verhältnisse auf die Affinitätserscheinungen der Neutralteile, welchen Ephraim 1912 aufgefunden und dann vielfach als Leitgedanken für seine Untersuchungen verwendet hatte, und zweitens die Umkehr der Affinitätsverhältnisse bei Übertritt des Neutralteils zwischen Kation und Anion, welche zu Konstitutionsbestimmungen verwendet werden kann, und welche gleichfalls zuerst von F. Ephraim aufgefunden und mannigfach angewendet wurde und deren ebenfalls von Ephraim herrührende theoretische Erklärung S. 283 gegeben wurde.

Verläßt man das Gebiet der Ammoniakate, so werden die etwa bemerkbaren Regelmäßigkeiten noch undeutlicher, die Valenzisobaren-Regel noch unzuverlässiger. Interessante Beispiele geben die Vergleiche der verschiedenen *Chlorierungsstufen* verschiedener Metalle, deren jedes mehrere Wertigkeiten besitzt. Hier, wie auch bei den besonders von Lothar Wöhler untersuchten *Oxyden* solcher Metalle, sieht man, wie scheinbar unberechenbar die Existenzbezirke der Verbindungen liegen und wie manche nicht oder kaum in Erscheinung treten, nicht weil sie nicht *existieren*, sondern weil die energetischen Verhältnisse innerhalb ihres Existenzgebietes für ein *anderes* Oxyd so viel günstiger sind, daß letzteres bei roherem Arbeiten allein in *Erscheinung* tritt. Nur durch gewisse Kunstgriffe kann man manche Valenzstufen stabilisieren. Wöhler geht sogar so weit, daß er Stabilität *aller* Valenzstufen von den denkbar niedrigsten bis zur Maximalvalenz für möglich ansieht, und die neuere Entwicklung der Experimentalchemie scheint ihm recht zu geben, insofern immer mehr und mehr *niedrige* Valenzstufen von Elementen aufgedeckt werden, die früher nicht zu existieren schienen[5]). Man kann daher auch nicht hoffen, nach der Methode des thermischen Abbaues alle an sich existenzfähigen Abbaustufen zu isolieren, auch nicht bei Ammoniakaten.

---

[1]) Vgl. F. Ephraim, Helv. chim. Acta 7, 305 (1924). — [2]) Ber. 45, 1322 (1912).

[3]) Ausführliche Messungen über die Beständigkeit von Metallammoniak-Ionen, wie solche von Silber, Kupfer, Cadmium, Zink, Nickel, vgl. H. J. De Wijs, Dissertat. Leiden 1923. Als Meßmethoden dienten Potential- und Dampfdruckbestimmung, sowie Verteilungsuntersuchung. Da alle Untersuchungen in *Lösung* vorgenommen wurden, wodurch erhebliche Komplikationen entstehen, so sind die Resultate der umfangreichen Arbeit für die Valenzlehre nicht leicht auswertbar.

[4]) Z. anorg. Ch. 130, 93 (1923), daselbst weitere Literatur. — [5]) Vgl. u. a. die neueren Arbeiten von W. Manchot.

Von den zahlreichen Arbeiten WOHLERS über diesen Gegenstand sei nur auf eine der letzten aufmerksam gemacht. LOTHAR WÖHLER und F. MÜLLER verglichen die Dissoziationstemperaturen der verschiedenen Halogenide des Platins (und Iridiums)[1], die mit den Valenzisobaren in der folgenden Figur wiedergegeben sind:

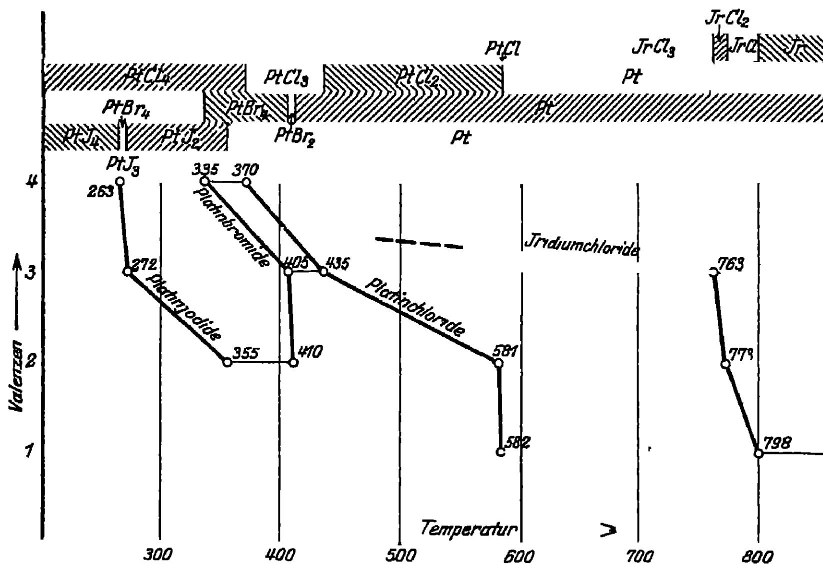


Fig. 89. Existenzgebiete der Platinhalogenide

Sie stellen fest, daß zwischen den Bereichen der Temperaturbeständigkeit der verschiedenen Valenzstufen keinerlei gesetzmaßige Beziehung sichtbar wird; die Valenzisobaren sind bald nach oben, bald nach unten geknickt Einzig laßt sich feststellen, daß bei gleicher Valenzstufe stets das Chlorid die stabilste, das Jodid die am ehesten zum Zerfall neigende Verbindung ist

Daß allerdings die Stabilitatsverhaltnisse der Valenzstufen bei Oxyden oder Chloriden die gleichartigen sind wie bei Ammoniakaten oder Hydraten, kann nicht von vornherein behauptet werden. Denn bei den letzteren spielt jedenfalls überwiegend die Feldvalenz eine Rolle, bei den ersteren nicht. Es ist in dieser Beziehung interessant, auch einmal die Stabilitatsverhältnisse bei Legierungen zu studieren, die ihrer Konstitution nach wohl sowohl Feldvalenz wie Kovalenz (gemeinsame Elektronen) der Komponenten enthalten. Eine Untersuchung uber dieses Material ruhrt ebenfalls von W BILTZ[2]) her

Vereinigen sich zwei Metalle in mehreren Verhaltnissen zu einer Verbindung, so kann man bei Kenntnis der Formeln dieser Verbindungen und der Reaktionswarmen bei ihrer Bildung, die den Affinitaten vergleichbar sind, Ruckschlusse auf die Valenzbetätigung der Metalle in ahnlicher Art machen, wie dies fur Ammoniakate, Hydrate usw. durch Messung ihrer Dissoziationstemperaturen moglich war Denn die Dissoziationstemperaturen und die Bildungswärmen stehen ja in

[1]) Z. anorg. Ch. **149**, 385 (1925). – [2]) Z. anorg Ch. **134**, 37 (1924).

naher Beziehung zueinander. Aus diesem Grunde hat W. BILTZ die Bildungswärmen solcher Legierungen ermittelt. Dieselben betragen z. B. pro Atom des in der Formel zuhinterst stehenden Metalls:

für	$NaCd_5$	$NaCd_2$	$SbCd_{1,5}$	$SbCd$	$CeMg_3$	$CeMg$	$CeAl_4$	$CeAl_{0,333}$
Cal.:	2,5	4,3	1,3	3	5,7	13	10	22

für	$AlCo$	$AlCo_{0,4}$	$CaZn_{10}$	$CaZn_4$	$CaZn_{1,5}$	$CaZn_{0,25}$
Cal.:	32	43	4,8	7,4	13	32

In ähnlicher Weise, wie dies S. 294 für die Ammoniakate beschrieben ist, kann man aus diesen Zahlen eine Art von „Valenzisobaren" zusammenstellen, die in Fig. 90 wiedergegeben sind

Aus diesen glaubt BILTZ, ähnlich wie bei den Ammoniakaten, zwei Beziehungen ablesen zu können:

a) „Für einen Stoff, der mehr als zwei Wertigkeitsmöglichkeiten zu betätigen vermag, sind die Valenzisobaren nach oben geknickte Gerade." Es besteht für diesen Satz als einziges Belegbeispiel die Reihe der Calcium-Zinkverbindungen, bei denen er allerdings zutrifft. Ob es richtig ist, ihn nach diesem einen Beispiel zu verallgemeinern, kann erst ein vermehrtes experimentelles Material zeigen; bei den Ammoniakaten ist, wie S. 295 gesagt, die Zahl der Ausnahmen sehr groß.

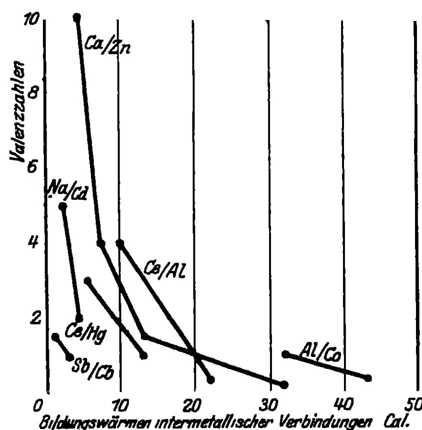


Fig. 90. Valenzisobaren intermetallischer Verbindungen

b) „Für eine bestimmte Temperatur ist für Verbindungen von gleichem Typus die Neigung der Valenzisobaren konstant" — Man kann auch sagen: Entsteht die niedere Verbindungsstufe unter hoher Affinität, so ist die Affinität der höheren Verbindungsstufe **wesentlich** kleiner, die Valenzisobare verlauft **flach**. Ist aber die Affinität bei Bildung der niederen Valenzstufe nur gering, so ist die der höheren Valenzstufe nur **unwesentlich** kleiner; die Valenzisobare verläuft **steil**.

Es sollten daher die Valenzisobaren der Paare AlCe, AlCa, MgCe, NaCd und SbCd in obiger Figur von rechts nach links immer steiler werden. Es ist jedoch die Neigung von CeMg flacher als die von CeAl, ferner diejenige von SbCd flacher als die der drei vorhergehenden, d. h. unter fünf Fällen bestehen zwei Ausnahmen Wenn BILTZ trotzdem seine Sätze von dem Zusammenhang zwischen Valenzzahl und Affinität als durch die Erfahrung völlig gesicherte Erkenntnis ansieht, so wird man ihm hierin vorläufig noch nicht folgen wollen.

Auch die Regeln, die BILTZ sonst für die Valenzbetätigung aufstellt, halten vielfach der Kritik nicht stand[1]), wenn man das **vollständige** vorliegende Material

[1]) Vgl. F. EPHRAIM, Helv chim. Acta 7, 305 (1924)

berücksichtigt und nicht nur die Auswahl von Werten, die BILTZ seinen Ausführungen zugrunde legt. Ein Beispiel möge genügen, um dies zu zeigen

Nach BILTZ[1]) ist die Ammoniakaffinität, gemessen an der Bildungswärme Q′, für Kationen „um so größer, je edler das Metall ist“. Er belegt dies durch folgende Tabelle

Hexamminjodide	Volt	Q′	Diamminjodide	Volt	Q′
Ni	– 0,22	17,2	Mg	– 1,55	22,7
Co	– 0,29	16,4	Ca	– 2,5	19,2
Fe	– 0,43	16,5	Sr	– 2,7	16,9
Mn	– 1,0	16,0	Ba	– 2,8	13,4
Sn	– 0,10	12,4			
Pb	– 0,12	10,8			
Ca	– 2,5	15,8			
Sr	– 2,7	14,0			
Ba	– 2,8	11,9			
Na	– 2,71	8,9			
K	– 2,92	7,55			

Während die „Regel“ hier bei den Diamminjodiden der Erdalkalien stimmt, versagt sie bei den von BILTZ nicht angeführten Diamminjodiden der Eisengruppe, wie folgende Übersicht zeigt.

Diamminjodide von	Ni	Co	Fe	Mn
Potential des Metalls	–0,22	– 0,29	– 0,43	– 1,0
Q′	19,68	19,90	20,46	19,71

Ferner stimmt die Regel auch in BILTZ' Tabelle für die Hexammine dieser Gruppe nicht Hier ist die Affinität der Kobaltverbindung geringer als die der Eisenverbindung, während die BILTZsche Regel das Gegenteil erwarten läßt. Bei den Alkaliverbindungen versagt sie, wie schon BILTZ selbst bemerkte, für das Lithium vollkommen (Potential – 3,02, Q′ des 5,5-Ammoniakates 11,9 Cal) Ebensowenig gehorchen ihr die Diamminjodide von Cu^{I} und Ag

	Volt	Q′
Cu^{I}	0,34	13,1
Ag	0,80	8,6

Es würde zu weit führen, auch die anderen Sätze der BILTZschen Folgerungen hier zu besprechen Eine einwandfreie Klärung der Valenzverhältnisse bei Ammoniakaten ist durch seine Betrachtungen noch nicht gebracht worden, doch liefert das umfangreiche von ihm erbrachte Datenmaterial eine wertvolle Grundlage für spätere theoretische Betrachtung

§ 84. Ein Beispiel für die Kompliziertheit der Sachlage. Man sollte annehmen, daß wenigstens für chemisch höchst ähnliche Additionsverbindungen die relative Lage der Valenzgrenzen deutliche Vergleichspunkte darbiete Wie sehr aber diese Vergleiche erschwert sind, dafür mögen als Beispiel die Existenzverhältnisse bei den Ammoniakaten von Metallsulfaten dienen[2]), wobei bemerkt sei, daß die Verhältnisse bei den Ammoniakaten der Halogenide[3]) vielleicht etwas günstiger liegen, aber auch nicht viel. Würde man gar die Ammoniakate von Salzen mit verschiedenen Anionen vergleichen, so würden die Komplikationen noch größer werden

[1]) Z. anorg. Ch. **130**, 122 (1923) – [2]) F. EPHRAIM, Ber **59**, 1219 (1926). – [3]) Eine Zusammenstellung bei W BILTZ, Z anorg Chem **130**, 93 (1923)

Schon die Formeln der Verbindungen weisen, wie die folgende Tabelle zeigt, in der nur die Sulfate zweiwertiger Elemente aufgeführt werden, eine große Verschiedenheit auf. Nur die Diammine existieren bei fast allen Salzen, das Vorkommen der anderen Ammine ist ganz unregelmaßig

	Atomvolum des Metalls	6	5	4	3	2	1	½ Mol. NH_3
$BeSO_4$	5,3	–	–	–	–	+	+	–
$NiSO_4$	6,6	+	–	+	–	+	+ (?)	+
$CoSO_4$	6,8	+	–	+	+	+	–	+
$FeSO_4$ . . .	7,1	+	–	+	+	+	+	–
$MnSO_4$ . . .	7,4	+	+	–	–	+	–	+
$CuSO_4$	7,1	–	+	+	–	+	+	
$ZnSO_4$	9,2	–	+	+	+	+	+	+
$CdSO_4$	13,0	+	+	–	–	+	+	–
$HgSO_4$	13,9	–	–	+	–	+		
$SnSO_4$	16,3	–	–	+	–	–	+	–

Noch komplizierter erscheinen aber die Verhaltnisse, wenn man die Existenzgebiete der einzelnen Verbindungen ü
selben durch thermischen Abbau ineina
der Tabelle auf S 301 sowie der Fig
gebiete der betreffenden Verbindungen v

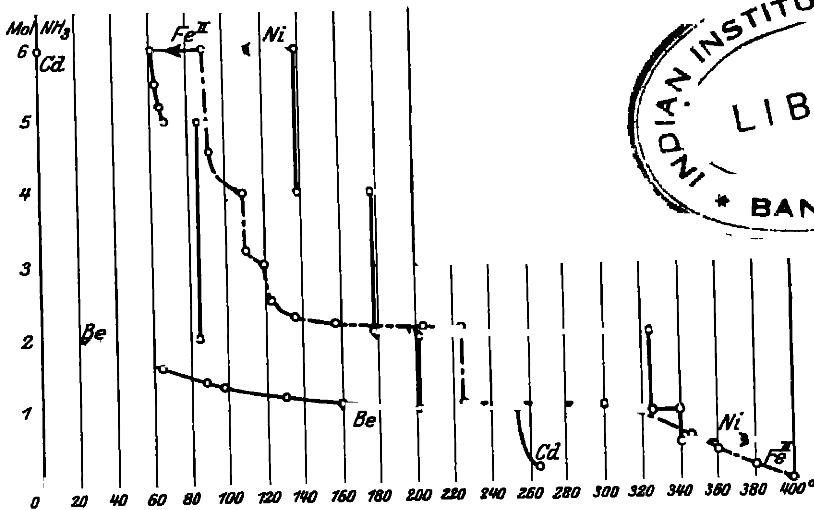


Fig 91. Existenzgebiete von Sulfatammoniakaten I

Die Formeln und die Lebensfähigkeit der Verbindungen zeigen eine fast verwirrende Vielseitigkeit und Unvergleichbarkeit Kein einziges der zahlreichen Sulfate zeigt einen Abbauverlauf, der mit irgendeinem anderen gleichartig ware. Bald erfolgt, wie beim Zink, der molekelweise Abbau uber samtliche Stufen, bald uberspringt er einmal oder mehrmals eine, wie beim Nickel oder Kobalt, bald über-

Fig. 92. Existenzgebiete von Sulfatammoniakaten II

Fig. 93. Existenzgebiete von Sulfatammoniakaten III

	Zerfalls-Temp. (°)		Zerfalls-Temp. (°)		Zerfalls-Temp. (°)
$ZnSO_4$, 5 → $4NH_3$	34–42	$MnSO_4$, 6 → $5NH_3$	53	$FeSO_4$, 6 → > $4NH_3$	87–91
4 → 3 „	109–120	5 → 2 „	70,5	4 → > 3 „	110
3 → 2 „	179–181	2 → 1 „	201	3 → 2,5 NH_3	120–123
2 → 1 „	244	1 → 0,5 „	< 220	2,5 → 2 NH_3	123–221
1 → 0,5 „	348	0,5 → 0 „	276	2 → 1 „	221–222
0,5 → 0 „	407			1 → 0 „	300–400
$NiSO_4$, 6 → $4NH_3$	135–137	$CoSO_4$, 6 → 4 NH_3	106–116	Hg_2SO_4, 4 → $2NH_3$	75–77
4 → 2 „	177,5	4 → 3 „	132–135	2 → ? „	> 328
2 → 0,5 „	335	3 → 2 „	136–254		
0,5 → 0 „	> 380	2 → 0,5 „	254–257		
		0,5 → 0 „	> 320		
$CuSO_4$, 5 → $4NH_3$	93–99	$CdSO_4$, 6 → $5NH_3$	61–69	$SnSO_4$, 4 → 2,5 NH_3	40,5–42
4 → 2 „	163–166	5 → 2 „	84,5–86	2,5 → 1,5 „	142
2 → 1 „	298	2 → 1 „	197–202	1,5 → 1 „	168
1 → ? „	> 360	1 → 0 „	253	1 → 0 „	~195–275
Ag_2SO_4, 4 → ? NH_3	> 150	$BeSO_4$, 2 → 1 NH_3	~20–~180		
$Fe_2(SO_4)_3$, ~12 → 6 NH_3	~20–~160	$Bi_2(SO_4)_3$, ~9 → ~6 NH_3	~20 – ~70		
6 → 4 „	193–198	~6 → ~2 „	~70 – ~320		
4 → ~2 NH_3	~200–~300				

springt er hintereinander deren mehrere, wie beim Cadmium oder Mangan. Die Stelle solchen Überspringens ist immer verschieden, so daß bei den verschiedenen Sulfaten bald das eine, bald das andere Ammoniakat fehlt. Daß auch die Ausdehnung der Existenzgebiete bei den einzelnen Ammoniakaten eine sehr verschiedene ist, wird danach nicht wundernehmen. So existiert das Diammin des Zinksulfats nur in einem Intervall von weniger als 20°, das des Mangansulfats aber über ein solches von mehr als 100° Selbst das Verhalten während der Umwandlung ist verschieden. So erfolgt der Abbau der Ammine des Nickelsulfates in höchst scharfer Weise, bei genau definierten Temperaturen und ganz bis zur Erreichung der nächsten Abbaustufe. Dagegen treten bei den Ammoniakaten des Kobaltsulfates feste Lösungen auf, kenntlich am Mangel der scharfen Ecken der Valenzisobaren und an deren abgerundeter Form. Bei Sulfaten dreiwertiger Metalle (Bi, Fe) werden dann diese festen Lösungen derart vorherrschend, daß eine Erkennung bestimmter Abbaustufen überhaupt auf Schwierigkeiten stoßt.

Einzig in den Maximalstufen tritt die oben erwähnte Wirkung des Atomvolums wieder deutlich hervor. Das kleinstvolumige Metall, das Beryllium, bindet wenig Ammoniak, wohl im Zusammenhang mit der geringen Bedeckungsmöglichkeit. Die Metalle mittleren Atomvolumens, wie Nickel, Kobalt, Zink, Eisen, Kupfer, Mangan, binden $2^1/_2$ bis 3 Moleküle Ammoniak pro Valenz. Die etwas größeren Metalle Zinn und Quecksilber nehmen deren nur noch zwei pro Valenz auf, während die größten, nämlich Blei, Barium, Strontium, Calcium und die seltenen Erden, nur sehr wenig oder überhaupt kein Ammoniak addieren. Es spielt aber auch hier der erwähnte individuelle Faktor mit, indem z. B die Sulfate von Magnesium und Aluminium ebenfalls kein Ammoniak aufnehmen, wozu sie ihrer Atomgröße nach befähigt sein sollten

Das angeführte Beispiel der Sulfat-Ammoniakate zeigt, wie ungeheuer kompliziert die Lage der Valenzgrenzen auch bei chemisch ähnlichen Verbindungen ist. Es mag dabei eine Rolle spielen, daß die Konstitution der Grundverbindungen eine verschiedene ist, indem einige wahre Sulfate, andere Salze von Sulfatosäuren darstellen, einige mehr polar, andere mehr unpolar gebaut sind. Auch beziehen sich diese Angaben ja nicht auf das Einzelmolekül, in dem die Verhältnisse vielleicht einfacher liegen, sondern auf die Molekülkombination des festen Zustandes, in die wieder durch die verschiedenen Möglichkeiten der gegenseitigen Lagerung der Moleküle zueinander Komplikationen hineingetragen werden.

§ 85. Einige Zusammenhänge zwischen Valenz, Volumen und anderen physikalischen Eigenschaften. Es braucht keiner weiteren Erörterung darüber, daß zahlreiche physikalische Eigenschaften mit dem Volumen der Komponenten in Zusammenhang stehen. Da nun auch die Valenz in erörterter Abhängigkeit vom Volumen steht, so werden sich auch Beziehungen von ihr zu diesen anderen physikalischen Eigenschaften erweisen. Hiervon wird S. 340ff. noch näher die Rede sein. Es gibt aber gewisse physikalische Eigenschaften, die geradezu unmittelbar als Valenzbetätigung angesehen werden können, wie Adsorbierbarkeit, Polymerisierbarkeit, Löslichkeit, Solvatisierbarkeit und andere. Für einige derselben ist gezeigt worden, daß sie ganz ähnlichen Regeln unterliegen wie die klarste Form der Valenzbetätigung, die sich in der Bildung isolierbarer Verbindungen äußert.

Unlöslichkeit liegt jedenfalls dann vor, wenn die betreffende Verbindung nicht oder nur in geringem Maße mit dem Lösungsmittel Solvate oder andere Molekülkomplexe zu bilden vermag. Es konnte nun nachgewiesen werden[1]), daß sich wirklich vor allem diejenigen Verbindungen als unlöslich erweisen, bei denen die aus den vorhergehenden Abschnitten dieses Kapitels stellbaren Prognosen für Verbindbarkeit mit dem Lösungsmittel negativ ausfallen. Es tritt dabei übrigens noch ein bereits erwähnter[2]), auch für Feldvalenzverbindungen wichtiger Faktor in Erscheinung, nämlich die Begünstigung der Verbindungsbildung (hier der Löslichkeit) durch ungleiche Größe der Ionen des Salzes, dessen Anlagerungsfähigkeit bzw. Löslichkeit beobachtet werden soll. Es herrscht offenbar in der Natur eine gewisse Tendenz zum Raumausgleich, zur „praktischsten Packung". Steht ein kleines Ion mit einem großen in Verbindung, so sucht es sich ihm räumlich anzugleichen, indem es Neutralteile anlagert. Sofern dies durch Solvatation geschieht, kann das Salz löslich werden. Es läßt sich dies durch viele Beispiele belegen, doch würde dies, als nur sekundär mit der Valenzlehre in Verbindung stehend, hier zu weit führen. Es seien hier nur wenige Beispiele dafür angeführt, wie dieser Gedanke von verschiedenen Seiten ausgebaut und erweitert worden ist.

Die Bedeutung des Molekularvolumens für die Nebenvalenz erweist H. SMITH in einer Reihe sehr interessanter Abhandlungen[3]), in denen er die Größe der Nebenvalenz relativ an der Größe der Löslichkeit mißt. Da die niederen Glieder der organischen Reihen in Wasser eine unbegrenzte Löslichkeit besitzen, so daß hier direkte Valenzbestimmungen unmöglich werden, so ermittelt SMITH statt der Löslichkeit selbst den Verteilungskoeffizienten der Verbin-

[1]) F. EPHRAIM, Ber. 53, 548 (1920); 54, 380 (1921). – [2]) Vgl. S. 281. – [3]) J. phys. Chem. 25, 160, 204, 605, 616, 721 (1921), 26, 256, 349 (1922).

dungen zwischen Wasser und einer in Wasser unlöslichen Flüssigkeit, wie Tetrachlorkohlenstoff oder Xylol. Gegenüber Sauren, Basen und ähnlichen Verbindungen können Schlusse aus dem Verteilungszustand nicht direkt gezogen werden, weil diese Körper in Wasser dissoziieren, weil sie ferner in dem organischen Losungsmittel oft polymerisiert sind, weiterhin in Wasser je nach der Konzentration verschiedene Hydrate oder Solvate bilden usw Die hieraus entstehende Schwierigkeit vermag nun H SMITH auf Grund der von ihm gefundenen Tatsache zu umgehen, daß bei vergleichbaren Körpern das Verhältnis der Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser-Tetrachlorkohlenstoff und Wasser-Xylol fur gleiche Konzentrationen konstant ist. Deshalb genugt es, nur den unveränderten Anteil des Gelosten in allen Lösungsmitteln zu berücksichtigen. Es ergibt sich die interessante Beziehung·

$$\log 100\, \mathfrak{P} = \frac{V_m}{60\,00} \pm a\,,$$

worin $\mathfrak{P}$ das Verhältnis der beiden Verteilungskonstanten, V_m das Molekularvolumen des gelosten Korpers beim Siedepunkt, und a eine Konstante bedeutet, die jedoch auch einem gleich zu besprechenden, gesetzmäßigen Wechsel unterliegen kann.

In der folgenden Figur sind z. B. fur eine große Anzahl von Sauren die Molekularvolumina

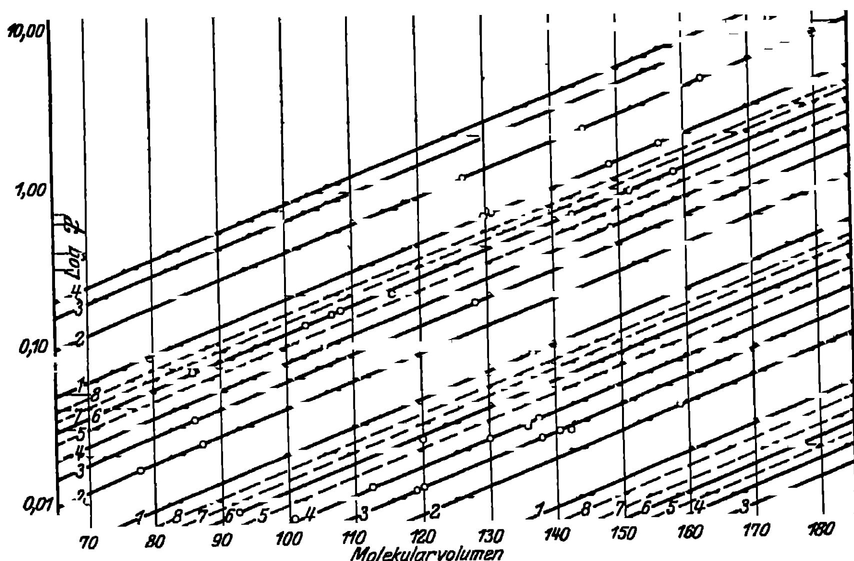


Fig. 94 Oktavenregel von SMITH

auf der Abszisse, log $\mathfrak{P}$ auf der Ordinate abgetragen. Man sieht, daß die durch kleine Kreise wiedergegebenen Systempunkte sich so ordnen, daß jeweilen eine Anzahl von ihnen auf einer und derselben geraden Linie liegt und daß diese geraden Linien einander parallel sind und in Gruppen von je a c h t vorliegen, derart, daß die Abstande aller Linien mit Ausnahme der zwischen den mit 1 und 2 bezeichneten g l e i c h sind, der Abstand bei dieser Ausnahme aber das Doppelte der anderen Abstande betragt Es ist nicht moglich, hier das sehr ausfuhrliche Belegmaterial von SMITH fur diese hochst eigentumliche Gesetzmaßigkeit anzufuhren. Aus ihm geht hervor, daß Verbindungen ahnlicher Klasse meist auch in der gleichen „Oktave" liegen, in ihnen also die Nebenvalenz des gelösten zum Losungsmittel der Großenordnung nach gleich ist, während naturlich bei v e r s c h i e d e n e n Korperklassen, die auch in verschiedene O k t a v e n rangieren,

die relative Löslichkeit sehr verschieden ist Das hier fur Sauren und das Losungsmittelpaar Wasser-Xylol Gesagte findet sich in gleicher Weise bei anderen Korperklassen und anderen Lösungsmittelpaaren wieder. Diese quantenhafte Abstufung der Nebenvalenz ist hochst auffallend. Für ihre Betätigung sind nach SMITH drei Faktoren maßgebend

1 Das Molekularvolumen, wie aus umstehender Figur ohne weiteres erhellt.

2. Die Natur der Gelosten. Jede gelöste Substanz enthalt mindestens ein fur die Loslichkeit verantwortliches Atom; z. B. konnen Kohlenwasserstoffe durch Eintritt von Sauerstoff wasserlöslich werden (Säuren), doch kann diese Wirkung des Sauerstoffs wieder ruckgängig gemacht werden, wenn er mit gewissen andern Atomgruppen verbunden wird (Ester) Verbindungen gleicher Klasse, die nur ein löslichkeitsbedingendes Atom besitzen, rangieren meist in derselben Oktave, Einfuhrung eines zweiten solchen Atoms bewirkt meist Verschiebung in eine zweite Oktave.

3. Die Umgebung. Die Nebenvalenzbetätigung in Form der Loslichkeit besteht nur gegen bestimmte Solventien

Besonderen Wert legt SMITH darauf, zu betonen, daß das Molekularvolumen höchstens zu geringem Teil Hohlraume enthalten kann; daß im Benzolring z. B. ein Ringinneres keine wesentliche Rolle spiele, gehe aus der additiven Betätigung der Atome hervor. Die Nebenvalenzbindung selbst knupfe, obgleich das Molekul gewissermaßen als massiv anzusehen sei, natürlich an dasjenige Atom an, welches die Löslichkeit überhaupt bedinge, und da dies Atom in verschiedener Verkettung verschieden wirke, so sei auch sein jeweiliges Volumen wohl maßgebend, derart, daß kleines Volumen intensive Nebenvalenzbetätigung bewirke.

An Stelle der Loslichkeit behandelt F SCHUSTER[1]) den Binnendruck und die Assoziation als Funktion des Molekularvolumens und der Nebenvalenz Auch er vertritt die Ansicht, daß die attraktive Wirkung eines Moleküls um so großer ist, je kleiner sein Molvolumen ist Bezeichnet man diese attraktive Wirkung als „Restkraft", so besitzt also bei gleichem Moleküldurchmesser jenes Molekul das starkste Restkraftfeld, welchem das kleinste Molvolumen zukommt, denn das Molvolumen ist ein Maß fur den Abstand dieser Molekule. Je naher die Moleküle aneinanderrucken, um so größer wird der Binnendruck; mit diesem steigt die Tendenz zur Assoziation, welche nichts anderes als ein Ausdruck der Restvalenz ist Dies wird am Beispiel der Molekule

Hexan Hexahydrobenzol Benzol

demonstriert; sie haben alle etwa gleichen Durchmesser, aber ihr Molvolum nimmt mit abnehmendem Wasserstoffgehalt ab. Übereinstimmend damit beträgt der Binnendruck beim Siedepunkt (B_s) fur

	B_s	$\frac{V_s}{\log T_s}$
C_6H_{14}	1037 Atm.	55.2
C_6H_{12}	1290 „	45 8
C_6H_6	1560 „	37 6

Es hat also das Benzol das starkste Restkraftfeld. Die Starke desselben wachst auch mit Abnahme des Quotienten $\frac{V_s}{\log T_s}$, worin V_s das Volumen und T_s die absolute Siedetemperatur bezeichnen Bei Vergleichen muß man ubrigens beachten, daß diese Zahlen nur relativ sind.

Assoziation und Bildung von Additionsverbindungen sind ähnliche Erscheinungen. Man sollte daher vielleicht annehmen, daß alle addierenden Verbindungen auch zur Assoziation befähigt sind. Dies ist aber nicht der Fall, z B. vermag Benzol Additionsverbindungen zu bilden, ist aber dennoch stets monomolekular F SCHUSTER erklart dies daraus, daß fur die Addition ein Restfeld genugt, während für die Assoziation deren zwei notwendig sind Das Benzol hat

[1]) Z. Elektroch. 32, 188 (1926)

nur eines, den aromatischen Kern Alkohole aber haben deren zwei, von denen eines mit steigender Kettenlänge zurucktritt. Es können sich daher besonders die niedrigen Molekule (H_2O) auch polymerisieren. Überwiegt der Einfluß des addierenden Zentrums, so kann die Wirkung des assoziierenden zum Verschwinden kommen.

Der Eintritt eines Substituenten wird dann eine Steigerung des Restkraftfeldes bedingen, wenn bei gleichbleibendem Moleküldurchmesser das Molvolum kleiner wird. Das folgende Beispiel zeigt, daß Anilin stärker zur Addition befähigt sein muß als Jodbenzol (ϱ bedeutet den Molekuldurchmesser):

	ϱ	V_s	$\frac{V_s}{\log T_s}$	B_s
C_6H_5J	$1{,}35 \cdot 10^{-8}$ cm	130,7 cm³	49,1	1538 Atm.
$C_6H_5NH_2$	$1{,}35 \cdot 10^{-8}$ cm	106,4 cm³	40,0	2023 Atm

Ein spezifischer Einfluß der Substituenten kommt bei dieser Berechnung SCHUSTERS nicht zum Ausdruck Zweifellos besitzt die NH_2-Gruppe doch durch ihre chemische Zusammensetzung ein anderes Restkraftfeld als das Jod.

§ 86. Auswirkung der elektrostatischen Komponente auf die Lage der Valenzgrenze. Während im vorhergehenden im wesentlichen die Auswirkung der räumlichen Komponente auf die Lage der Valenzgrenze behandelt wurde, wenn auch immer im Hinblick auf ihren Zusammenhang mit der elektrostatischen Wirkung, so sei nun diese in den Vordergrund geschoben, ebenfalls mit Hinblick auf die räumliche Wirkung. Den Abschluß werden dann Überlegungen bilden (MAGNUS), die beide Wirkungen in gleichwertiger Weise zu ihrem Rechte kommen lassen.

Über THOMSONS grundlegende Forschungen hinaus hatte A. KOSSEL die elektrostatische Wirkung der Einzelatome im Molekul in ihrer vollen Bedeutung gezeigt. Er hatte (vgl. S. 257) dargelegt, wie die Kraftverteilung in einem komplexen Molekul sein müsse, das aus zwei „konkurrierenden" Pol-Atomen und mehreren anderen „strittigen" Atomen besteht, wie etwa NH_4Cl, in dem N und Cl die Pol-Atome sind, die entsprechend ihrer elektrostatischen Wirkung die strittigen H-Atome in ihren Bann ziehen. Auf Grund der dort wiedergegebenen Überlegungen vermag KOSSEL nun in großen Zügen anzugeben, welche Moleküle solcher Art uberhaupt existenzfähig sein können und welche nicht[1]).

Maßgebend für den Einfluß auf die „strittigen" Atome sind Kleinheit des Radius und Hohe der Ladung. Deshalb werden von Komplexen mit negativem Kern solche mit Halogenkern nicht existieren, da die Halogene einerseits geringe Wertigkeit, andererseits großen Radius besitzen. In Wasser wurde ihnen der durch „Nebenvalenz" angefügte Begleiter stets durch das O″ des Wassers entrissen werden. — Auch für Sauerstoff ist die Situation als „konkurrierendes", also „Kern"-Atom noch ungünstig, für Stickstoff ist sie gunstiger, wie sich an der Existenz der Ammoniumverbindungen erweisen laßt. Wenn beim Kohlenstoff, wo die Sachlage am günstigsten ist, Kernfunktion überhaupt nicht auftritt, so liegt dies daran, daß hier mit der Erfüllung der Hauptvalenz auch die maximale Koordinationszahl schon erreicht, also eine Nebenvalenzbetatigung räumlich ausgeschlossen ist. Negative Elemente als Komplexkerne sind, entsprechend der

[1]) Auf die Verschiebung der Existenzgrenzen mit der Temperatur und dem Druck wird hier naturgemaß nicht eingegangen.

Beobachtung, darum überhaupt selten. Häufig dagegen beobachtet man positive Elemente in dieser Funktion.

Sind die konkurrierenden Atome von gleicher Wertigkeit, so wird dasjenige mit kleinerem Radius den Komplexkern bilden (Beispiel: $Cs[AgCl_2]$). Sind sie identisch und nur durch die Wertigkeit verschieden (Thalli-Thallo-Verbindungen), so wird das höherwertige das komplexbildende sein (Beispiel: $[\overset{III}{Tl}Cl_6]\overset{I}{Tl}_3$).

Ein Molekül wie $[BF_4]Na$ ist weitgehend parallel zu setzen einem Molekül $[NH_4]Cl$, nur sind die negativen Atome durch positive und die positiven durch negative vertauscht. Auch hier hält das der Hauptvalenz nach dreiwertige Atom (B) vier einwertige (F) in gleichwertigen Bindungen fest und erweist sich als stärker als das voluminösere Na.

Die Bedingungen zur Bildung von Komplexen mit positivem Kern sind deshalb günstiger und häufiger erfüllt wie für negativen Kern, weil hier mit steigendem Atomvolumen in gleicher Spalte des periodischen Systems eben der positive Charakter zunimmt, weil überhaupt die positive Funktion viel verbreiteter ist als die negative, weil die positive Hauptvalenz leichter höhere Werte erreicht als die negative und weil schließlich gerade die Elemente mit kleinstem Atomvolumen positiver Natur sind. — Die Wertigkeit der „strittigen" Atome wird übrigens meist niedrig sein, da sie allein ja schon mit den „schwächeren" gesättigte Verbindungen zu bilden vermögen. Doppelhalogenide, -sulfide, -oxyde usw. ordnen sich, wie KOSSEL zeigt, in der Tat der obigen Betrachtungsweise sehr gut unter. Die Konstitution ihrer Komplexreste ist der S. 258 dargelegten des Ammoniums ganz analog.

Man muß in diesem Zusammenhang nochmals auf einige Folgerungen über die Konstitution solcher Komplexe und ihre Eigenschaften zurückkommen. Es wird sich dabei zeigen, daß die Existenzgrenzen der Komplexe in enger Beziehung zur Reaktionsfähigkeit ihrer Grundkörper stehen.

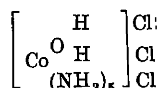
Da es sich bei der Valenzbetätigung in Komplexsalzen wie $[NH_4]Cl$ oder $[BF_4]Na$ um einen Gleichgewichtszustand handelt, so wird man nicht erwarten können, daß das „stärkere" der beiden konkurrierenden Atome sämtliche „strittigen" Atome ganz an sich bindet; einige werden, der statistischen Verteilung nach, auch dem schwächeren zukommen. Selbst wenn stärkeres und schwächeres Atom gleichartig sind, wird sich im Sinne des Gleichgewichts eine verschiedenartige Verteilung vollziehen, so daß in Lösungen von z. B. $BaCl_2$ sich auch $BaCl_3'$ und sogar $BaCl_4''$ vorfindet. Aus dieser statistischen Verteilung folgt auch, daß in Hydroxyden von Metallen sowohl H-Ionen wie auch OH-Ionen auftreten müssen; letztere werden begünstigt, wenn der Zusammenhang zwischen Metall und Sauerstoff durch geringe Ladungszahl des Metalls schwach ist, wenn aber das Metall hochwertig ist, so ist seine Tendenz zur Sauerstoffbindung groß, daher die Möglichkeit der Bildung von OH'-Ionen klein; das Metall ist Säurebildner[1]).

Es erklärt sich auch, warum durch Nebenvalenzbetätigung die Komplexkerne ihren elektrochemischen Charakter „stärken". Wenn sie befähigt sind, gerade einen Bestandteil einer schon vorher dissoziierbaren Verbindung in Nebenvalenz anzuziehen, so wird der andere, entgegengesetzt geladene um so intensiver abgestoßen werden, die Dissoziation wird verstärkt. Lagert sich das kaum saure (HO)H mit seinem (OH)' an $PtCl_4$, so wird unter Bildung von $[PtCl_4OH]'$ nunmehr das H˙ stärker abgestoßen als im (HO)H allein. Auch der Vorgang der

[1]) Es ergeben sich interessante Folgerungen über die Natur der Säuren und Basen, die aber, als mit der Valenzlehre nicht direkt zusammenhängend, hier übergangen werden müssen.

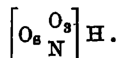
Hydrolyse läßt sich als Folge von Nebenvalenzbetätigung (gegen Wasser) betrachten: es wird z B. im PCl_5 der hochgeladene Phosphor eine besondere Anziehungskraft ausüben, und zwar, den Bestandteilen des Wassers gegenuber, besonders auf den Sauerstoff, der höhere Ladung tragt als der Wasserstoff. Dadurch wird das Chlor vom Phosphor und der Wasserstoff vom Sauerstoff gewissermaßen abgedrängt, und es vereinigen sich die Bestandteile der höchsten Wertigkeit, in Übereinstimmung damit sind ja auch gerade die Salze hochwertiger Metalle der Hydrolyse besonders ausgesetzt. Führt die Wirkung der Kernladung nicht gerade zur Abspaltung der niederwertigen Atome, so fuhrt er doch zu einer Anlagerung des Gesamtmoleküls, und so ist die Kettung von Kristallwasser als Vorstufe der Hydrolyse anzusehen, wie sie auch die Vorstufe der elektrolytischen Dissoziation ist. In Verbindungen wie $[Al(OH_2)_6]Cl_3$ lassen sich die Übergange zwischen Kristallwasserverbindung und Hydrolyse (beim Erwärmen) kontinuierlich zeigen. Es zeigt stärkere Hydrolyse als etwa $[Ca(OH_2)_6]Cl_2$, weil in letzterem das weniger hoch geladene Ca · die H-Atome weniger stark abstößt Dagegen zeigt BCl_3 starkere Hydrolyse als $AlCl_3$, weil das B-Atom kleiner ist als das Al-Atom, also seine Nebenvalenzbetatigung gegenüber dem O des Wassers größer ist Ebenso hydrolysieren $SiCl_4$ und PCl_5 leichter als $AlCl_3$, nicht wegen der Kleinheit des Si oder P, sondern wegen deren höherer Ladung, durch die sie O starker binden, H starker abstoßen, das sich dann mit dem Cl besser vereinigen kann. Bei diesen ist die Wirkung schon so groß, daß die Stufe der Wasseranlagerung gar nicht mehr in Erscheinung tritt. Kristallwasseraddition tritt also bei Elementen von nicht allzu kleinem und nicht allzu großem Volumen auf, die kleinsten (B) veranlassen bereits Hydrolyse des angelagerten Wassers, die größten (K, Rb, Cs) besitzen wegen der geringen elektrostatischen Kraft keine Anziehungsfähigkeit für Wasser. Ferner ist die Addition durch Höhe der Ladung begünstigt, die aber auch nicht allzu groß sein darf, weil sie sonst zur Abtreibung des H-Ions, zur Hydrolyse, führt. Ähnlich ist es mit der Ammoniakaddition; der negative Stickstoff wird um so leichter gebunden, je höherwertig und je kleiner das bindende positive Element ist. Auch muß der Stickstoff des Ammoniaks wegen seiner höheren Ladung leichter gebunden werden als der Sauerstoff des Wassers und besonders als das einfach geladene Halogen einer Halogenwasserstoffsäure, wie ja Additionsprodukte von Halogenwasserstoffsäuren überhaupt relativ selten sind. Vom CH_4 sollte man eigentlich besonders starke Bindungsfähigkeit erwarten, doch ist hier die Koordinationszahl des Kohlenstoffs offenbar bereits erreicht

Auch die Tatsache, daß z. B. Cl in elektrisch neutralen Molekülen wie $PtCl_4$, nach Anlagerung einer Anzahl von NH_3- oder H_2O-Molekulen ionogen wird, läßt sich dadurch erklaren, daß der mehrfach geladene Stickstoff (Sauerstoff) des Ammoniaks (Wassers) größere Tendenz zum Zusammentritt mit dem hochgeladenen Kernatom hat als das einfach geladene Halogen; bis zu einer gewissen Grenze kann dies dann trotzdem noch vom Kernatom festgehalten werden; ist dieselbe aber uberschritten, so wird es von fremden Wasserstoffionen leicht abgelost. Es ist daher $[PtCl_4(NH_3)_2]$ noch undissoziierbar, höhere Ammoniakate aber dissoziieren. Daß übrigens Ammoniakate im Gegensatz zu gewissen Hydraten nicht hydrolysieren (ammonolysieren), liegt daran, daß der höher als Sauerstoff geladene Stickstoff eben die Wasserstoffatome fester zu binden vermag So zeigt sich denn in der Tat bei Verbindungen, die Wasser und Ammoniak gleichzeitig enthalten, viel leichter eine Hydrolyse unter Mitwirkung der Wassermolekule als unter derjenigen der Ammoniakmolekule:



Es erklart sich auch, daß die Existenz der Einlagerungsverbindungen besonders bei Kernatomen mittlerer Wertigkeit beobachtet wird (Kristallwasserverbindungen) Hohe Wertigkeit wurde zur Hydrolyse fuhren, niedere die Anlagerung durch mangelnde Ladungsgröße er-

schweren. Sehr hochwertige Kernatome machen auch die Ammoniakeinlagerung oft unmöglich, es tritt da ein Wasserstoffatom des Ammoniaks mit einem Saurerest aus. $POCl_3$ bildet nicht $[POCl_2(NH_3)]Cl$, sondern $POCl_2NH_2 + HCl$. Die Nebenvalenz betätigt sich hier nicht mehr, weil die Abdrängung eines Wasserstoffatoms durch den hochgeladenen Phosphor zu groß wird. Deshalb lagert das Derivat des sechswertigen Schwefels, SO_2Cl_2, überhaupt kein Ammoniak mehr ein, sondern gibt gleich $SO_2(NH_2)_2$, in dem sogar zwei H-Atome noch saure Eigenschaften besitzen, und das achtwertige Osmium bildet sogar die entschiedene Säure



Es hängt also die Moglichkeit der Nebenvalenzbetätigung nicht nur vom Charakter des unmittelbar fesselnden Atoms ab (O im Wasser, N im Ammoniak), sondern auch von der Wertigkeit des zu bindenden Atoms, und es steht ganz damit im Einklang, daß Salze niederer Wertigkeitsstufen weniger Neutralteile ketten als solche höherer Stufen des gleichen Metalls, wie dies auch experimentell oft gezeigt wurde[1]), und daß das Atomvolumen des bindenden Metalls einen großen Einfluß auf die Bindungsfestigkeit ausübt[2]). –

§ 87. Zahlenmäßige Valenzberechnung auf elektrostatischer Grundlage. Einen interessanten Versuch, die maximale Koordinationszahl auf rein elektrostatisch-energetischer Grundlage, zunächst ohne Berucksichtigung der Volumverhältnisse, überschlagsweise zu berechnen, macht ebenfalls W. Kossel[3]). Seine Überlegungen haben Ähnlichkeit mit denen J. J. Thomsons über die Stabilitat von Elektronensystemen (vgl. S 146) und übertragen die dort gewonnenen Erfahrungen über das mechanische Gleichgewicht kleinster elektrischer Wirkungsmassen (Elektronen) auf dasjenige ganzer Atome.

Denkt man sich an ein mehrwertiges Zentralatom eine Anzahl von unter sich gleichen, entgegengesetzt geladenen Atomen angelagert, so setzt sich die Anlagerungsenergie aus zwei Faktoren zusammen, erstens einer Anziehung durch das Zentralatom, zweitens einer Abstoßung der angelagerten Atome untereinander, die um so größer werden muß, je mehr dieser gleichnamig geladenen Atome vorhanden sind. Bei stufenweiser Anlagerung dieser Atome durch das Zentralatom wird schließlich eine Grenze erreicht werden, wo die Abstoßung die Anziehung uberwindet; mit der Zahl der angelagerten Atome muß die Energie, die bei der einzelnen Anlagerung sich betatigt, geringer werden, und zwar schließlich negativ. Der Gesamtwert der Energie wird mit fortschreitender Anlagerung zunächst steigen, dann wieder fallen

Die Atome werden als Kugeln von gleichem Radius (1) betrachtet; die Elementarladung gilt als Ladungseinheit. Zur Darstellung in Erg ist der Atomradius mit e^2/r zu multiplizieren. Der Betrag der anziehenden Kraft zwischen dem Zentralatom und den angelagerten Atomen, der von der Anzahl der Kernladungen abhängig ist, sei (Φ_m), derjenige der Abstoßung zwischen den angelagerten sei (Φ_a). Die Gesamtenergie bei der Anlagerung ist also $\Phi_m - \Phi_a$.

Φ_a ist eine Summenformel, die dem bekannten Integral für die potentielle Energie eines Systems von Ladungen entspricht; sein Betrag ist für kreisformige wie fur regelmaßig räumliche Anordnung wie folgt:

[1]) Ephraim, Ber. 50, 529 (1917) – [2]) Ephraim, Z. phys Ch 81, 513 (1913). – [3]) Ann. Phys. (4) 49, 330 (1916).

für	2	3	4	5	6	7	8 äußere Atome
Auf Kreis	0,25	0,868	1,914	3,44	5,49	8,04	11,1
Räumlich angeordnet . .	0,25	0,868	1,838	–	5,00	–	9,88

Φ_m ist dagegen $= m \cdot n/2$, wenn n einwertige äußere, um ein m-wertiges mittleres Atom gruppiert sind Die Gesamtenergie der Reaktion, welche der Differenz $\Phi_m - \Phi_a$ entspricht, ist in folgender Tabelle wiedergegeben:

m		1 n	2 n	3 n	4 n	5 n	6 n	7 n	8 n
2	Φ_m	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00
	$\Phi_m - \Phi_a$ eben	1,00	1,75	2,13	2,09	1,56	0,51	negativ	
	$\Phi_m - \Phi_a$ räumlich				2,16	–	1,00		
3	Φ_m	1,50	3,00	4,50	6,00	7,50	9,00	10,50	12,00
	$\Phi_m - \Phi_a$ eben	1,50	2,75	3,63	4,09	4,06	3,51	2,46	0,9
	$\Phi_m - \Phi_a$ räumlich				4,16	–	4,00	–	2,12
4	Φ_m	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00	12,00	14,00	16,00
	$\Phi_m - \Phi_a$ eben	2,00	3,75	5,13	6,09	6,56	6,51	3,96	4,9
	$\Phi_m - \Phi_a$ räumlich				6,16	–	7,00	–	6,12
5	Φ_m	2,50	5,00	7,50	10,00	12,50	15,00	17,50	20,00
	$\Phi_m - \Phi_a$ eben	2,50	4,75	6,63	8,09	9,06	9,51	9,46	8,9
	$\Phi_m - \Phi_a$ räumlich				8,16	–	10,00	–	10,12

Die Fig 95 stellt den Inhalt dieser Tabelle graphisch dar, indem energie zur Zahl der angelagerten Atome in Beziehung gebracht wird.

In ihr ist jeweilen der Wert, bei dem so viele einwertige Atome angelagert sind, wie der Kernladung (Hauptvalenz) entspricht, bei dem also ein „valenzchemisch gesättigtes Molekül" vorliegt, durch einen vertikalen Strich an der Kurve hervorgehoben. Man sieht aber, daß hier das Maximum der Anlagerungsfahigkeit noch nicht erreicht ist, es kann vielmehr noch Anlagerung „durch Nebenvalenz" stattfinden. Die Lage der Umkehrpunkte der Kurven entspricht in der Tat ganz gut den vielfach beobachteten Koordinationszahlen. Interessant ist, daß der Punkt, von dem an die Kurve wieder sinkt, um so mehr nach rechts verschoben ist, je höher die Wertigkeit des Zentralatoms ist; es würde das bedeuten, daß die maximale Koordinationszahl von der Wertigkeit des Zentralatoms abhangig ist. Bei den maximalen Verbindungsstufen z. B. des zwei- und vierwertigen Platins $[PtCl_4]K_2$ und $[PtCl_6]K_2$ wird dies ja auch vollig bestatigt, und wenn man nicht einen merklichen Volum-

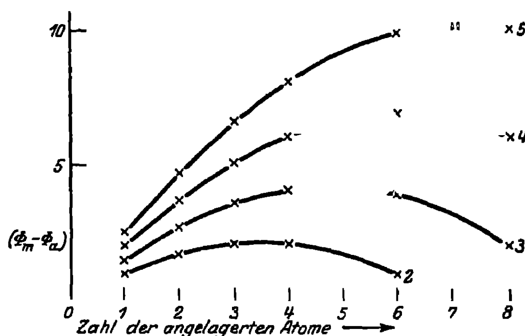


Fig. 95. Energie bei Anlagerung einwertiger Atome um ein m-wertiges

wechsel des Platinions bei seinem Übergang in die andere Valenzstufe annehmen will, so würde sich hierin die Abhängigkeit der Koordinationszahl von der Ladung und eine gewisse Unabhängigkeit vom Volumen zeigen.

Im folgenden wird noch eine Tabelle gegeben, in der die Anlagerung zweiwertiger Atome berücksichtigt wird. Hier ist Φ_m für dieselben Kernladungen m und Anzahlen n angelagerter Atome jeweilen das Doppelte, und Φ_a für dieselben Zahlen von n jeweilen das Vierfache wie bei der Anlagerung einwertiger Atome. Auch hier zeigt sich, daß über die „valenzchemische" Sättigung hinaus noch die Möglichkeit der Anziehung weiterer Atome besteht:

m		1 n	2 n	3 n	4 n	5 n	6 n	7 n	8 n
	Φ_a eben	0	1,0	3,47	7,66	13,76	21,93	32,13	44,3
	Φ_a räumlich				7,35	—	20,00	—	39,5
2	Φ_m	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00	12,00	14,00	16,00
	$\Phi_m - \Phi_a$ eben	2,00	3,00	2,53	0,34	←	negativ		→
	$\Phi_m - \Phi_a$ räumlich				0,65				
3	Φ_m	3,00	6,00	9,00	12,00	15,00	18,00	21,00	24,00
	$\Phi_m - \Phi_a$ eben	3,00	5,00	5,53	4,34	1,24	←	negativ	→
	$\Phi_m - \Phi_a$ räumlich				4,65	—			
4	Φ_m	4,00	8,00	12,00	16,00	20,00	24,00	28,00	32,00
	$\Phi_m - \Phi_a$ eben	4,00	7,00	8,53	8,34	6,24	2,07	← negativ	→
	$\Phi_m - \Phi_a$ räumlich				8,65	—	4,00		
5	Φ_m	5,00	10,00	15,00	20,00	25,00	30,00	35,00	40,00
	$\Phi_m - \Phi_a$ eben	5,00	9,00	11,53	12,34	11,24	8,07	2,87	negativ
	$\Phi_m - \Phi_a$ räumlich				12,65	—	10,00	—	0,5
6	Φ_m	6,00	12,00	18,00	24,00	30,00	36,00	42,00	48,00
	$\Phi_m - \Phi_a$ eben	6,00	11,00	14,53	16,34	16,24	14,07	9,87	3,7
	$\Phi_m - \Phi_a$ räumlich				16,65	—	16,00	—	8,5
7	Φ_m	7,00	14,00	21,00	28,00	35,00	42,00	49,00	56,00
	$\Phi_m - \Phi_a$ eben	7,00	13,00	17,53	20,34	21,24	20,07	16,87	11,7
	$\Phi_m - \Phi_a$ räumlich				20,65	—	22,00	—	16,5
8	Φ_m	8,00	16,00	24,00	32,00	40,00	48,00	56,00	64,00
	$\Phi_m - \Phi_a$ eben	8,00	15,00	20,53	24,34	26,24	26,07	23,87	19,7
	$\Phi_m - \Phi_a$ räumlich				24,65	—	28,00	—	24,5

Auch hier sind die sich ergebenden Kurvenzüge für die Änderung der Reaktionsenergie mit wechselnder Valenz des Zentralatoms sehr interessant (vgl. Fig. 96). Sie zeigen, daß, wenn z. B. der zweiwertige Sauerstoff als n genommen wird, die maximale Koordinationszahl für m den Wert drei hat, wenn m zwei- oder dreiwertig ist, vier, wenn es vier-, fünf- oder sechswertig ist (bei sechswertigem eventuell auch fünf), und sechs, wenn es sieben- oder achtwertig ist. Wieweit das mit den Beobachtungen übereinstimmt, zeigt folgende Tabelle von Salzen der Säuren maximaler Valenzzahl.

In den umrandeten Verbindungen stehen Berechnung und wahre Zusammensetzung der Maximalstufen in Übereinstimmung. In der sechsten Gruppe geht die Zahl der angelagerten Sauerstoffatome etwas über die nach Rechnung zulässige hinaus, bei den anderen, nicht umrandeten Verbindungen bleibt sie dahinter

	Funktion in maximaler Hauptvalenz					
Wertigkeit des Kernes (m)	2	3	4	5	6	7
Grenzwert für n (Berechn.)	2	3	4	4	4 (5)	6 (5)
	$[BeO_2]R_2$	$[BO_3]R_3$	$[CO_3]R_2$	$[NO_3]R$		
		$[AlO_3]R_3$	$[SiO_4]R_4$	$[PO_4]R_3$	$[SO_4]R_2$	$[ClO_4]R$
			$[TiO_4]H_4$	$[AsO_4]R_3$	$[SeO_4]R_3$	–
			aber nur:	$[SbO_4]R_3$	$[TeO_6]R_2$	$[JO_6]R_5$
			$[TiO_3]R_2$			
				$[VO_4]R_3$	$\{[CrO_4]R_2$	$[MnO_4]H_2$
				$[NbO_4]R_3$	$[CrO_8]R_4\}$	
					$[MoO_4]R_2$	
				$[TaO_4]R_3$	$[WO_4]R_2$	

zurück. Kossel hält es für wahrscheinlich, daß hier eine Wirkung des geringen Atomvolumens vorliegt, das eine direkte Berührung mit soviel koordinierten Atomen nicht zuläßt

Wenn also auch eine exakte Übereinstimmung berechneten und tatsächlichen Verhaltens nicht vorliegt, so ist die Annäherung doch bemerkenswert. Sie wird noch augenfälliger, wenn gleichzeitig auch die durch die sterischen Verhältnisse im Molekül bewirkten Abschirmungen berücksichtigt werden.

§ 88. Valenzberechnung auf elektrostatischer und sterisch-räumlicher Grundlage. Den Fortschritt, zu den elektrischen auch die sterischen Faktoren in Rechnung gestellt zu haben, bringt eine Untersuchung von A. Magnus[1]), welcher, ähnlich wie dies bereits J. J. Thomson (S. 146), sowie auch Kossel (S. 308) getan hatten, den abstoßenden und anziehenden Faktor der Ladungen in Rechnung stellt,

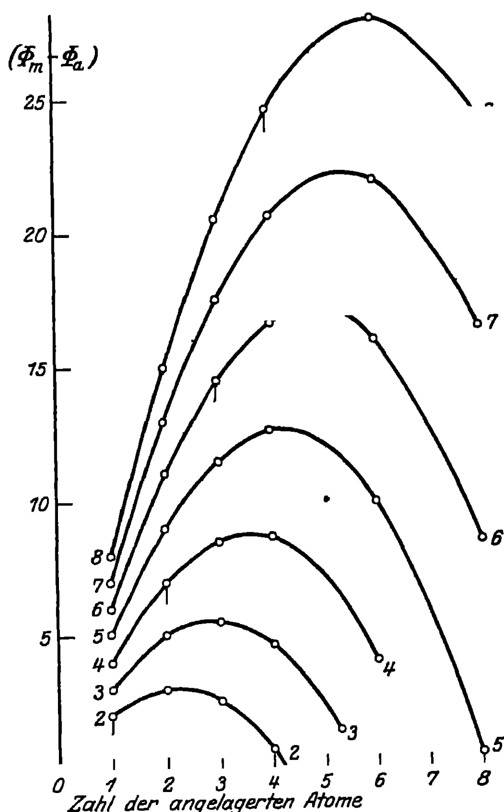


Fig. 96 Energie bei Anlagerung zweiwertiger Atome um ein m-wertiges

[1]) Z. anorg. Ch. 124, 289 (1922), kurzer· Phys. Z. 23, 241 (1922)

jedoch ausgiebiger als frühere Autoren noch den Einfluß der Lagerung der Atome auf die Elektrostatik des Moleküls berücksichtigt. Er erzielt hierdurch sofort einen größeren Erfolg. Wenn immerhin auch MAGNUS' Rechnungen nur als Näherungsrechnungen gedacht sind, so zeigen sie uns doch den Weg, der bei größerer Kenntnis der Molekulargeographie sehr wohl einmal zu einer umfassenden Methode der Vorausberechnung der Valenzerscheinungen eingeschlagen werden kann.

Bei der Wirkung, welche die Bestandteile einer Verbindung aufeinander ausüben, ist, wie schon THOMSON und KOSSEL zeigten, nicht nur die Anziehung zu berücksichtigen, welche entgegengesetzt geladene Bausteine betätigen, sondern auch die Abstoßung, welche sich ergibt, wenn mehrere Bestandteile gleicher Ladung irgendwie gemeinsam im Molekül vorhanden sind. In einem Komplexion mit positivem Zentralatom, z. B. $[AgJ_2]^{\cdot}$, wird ein Jodatom zwar vom Silberatom angezogen, vom zweiten Jodatom aber abgestoßen. Im Ion $[AgJ_3]^{\cdot\cdot}$ erfolgt die abstoßende Wirkung durch zwei Jodatome. Im Ion $[AgJ_2]^{\cdot}$ zieht das Silber jedes Jodatom mit der Kraft e^2/r^2 an, worin e die elektrische Elementarladung, r den Abstand der Mittelpunkte der beiden Atome voneinander bedeutet. Das zweite Jodatom, welches symmetrisch zum ersten am Silberatom gelagert gedacht wird, übt aber auf das erste eine Abstoßung von $e^2/4r^2 = 0{,}25\,e^2/r^2$ aus, denn der Abstand der Mittelpunkte der Jodionen voneinander ist $= 2r$. Den Faktor 0,25 nennt MAGNUS die Abschirmungskonstante (s_2). In ähnlicher Berechnung ergibt sich Abschirmungskonstante (s_3) für den Fall der drei Jodatome im Ion $[AgJ_3]^{\cdot\cdot}$, wenn die Jodatome als in einer Ebene mit dem Silberatom und dies symmetrisch berührend gedacht werden, den Wert 0,58, die von zwei Jodatomen auf das dritte ausgeübte abstoßende Kraft also $= 0{,}58\,e^2/r^2$. Bei Gegenwart von mehr als drei negativen Bestandteilen beim positiven Zentralatom kann neben flächen- auch raumsymmetrische Anordnung eintreten. Es ändert sich dadurch der Abstand der Atommittelpunkte voneinander, somit die Abschirmungskonstante. In der folgenden Tabelle sind die Abschirmungskonstanten s_p für alle symmetrischen Anordnungen von p gebundenen einwertigen Atomen, von $p = 2$ bis $p = 8$, zusammengestellt. Die Bedeutung der Spalte $\lim R_y \cdot R_x$ wird S. 314 besprochen werden.

Tabelle 1

p	Art der Anlagerung	s_p	$\lim R_y \cdot R_x$
2	Einander gegenüber	0,25	–
3	Als gleichseitiges Dreieck	0,58	6,46
4	Als Tedraeder	0,92	4,44
4	Als Quadrat	0,96	2,17
5	Als gleichseitiges Fünfeck	1,38	1,43
6	Als Oktaeder	1,66	2,17
6	Als gleichseitiges Sechseck	1,83	1,00
7	Als gleichseitiges Siebeneck	2,30	0,77
8	Als Würfel	2,47	1,36
8	Als gleichseitiges Achteck	2,80	0,62

Bei flächenhafter Anordnung ist also die Abschirmungskonstante stets größer als bei räumlicher (vgl. die ähnlichen Berechnungen THOMSONS für Elektronen im

Atom, S. 146), daher ist die räumliche Verteilung bevorzugt. Sie wird im folgenden allein benutzt.

Ist nun das positive Zentralatom des Komplexes nicht einwertig, sondern n-wertig, so wird jedes angelagerte Ion mit der Kraft ne^2/r^2 angezogen, während die Abschirmung wiederum $s_p e^2/r^2$ entspricht. Als gesamte, nach dem Zentralatom gerichtete Anziehung bleibt also $(n - s_p)\, e^2/r^2$ übrig. Die Annäherung jedes angelagerten Ions aus großer Entfernung bis zum Mittelpunktsabstande r liefert einen Arbeitsbetrag, der für ein Ion $(n - s_p)\, e^2/r$ und für alle p-Ionen $p\,(n - s_p)\, e^2/r$ beträgt. Dies ist die Bildungsenergie des Komplexes

Die folgende Tabelle 2 enthält die Zahlenfaktoren $m = p\,(n - s_p)$ von e^2/r für verschiedene Zahlenwerte von n und p. Wie bereits Kossel gezeigt hat (S. 309), nimmt bei konstantem n und wachsender Koordinationszahl p die Bildungsenergie bis zu einem (fettgedruckten) Maximum zu, später aber infolge großer werdender Abschirmung wieder ab. Die Maximalwerte jeder Horizontale stellen die stabilste Verbindung dar; die mit einem * versehenen können insofern noch als mögliche Verbindungen angesehen werden, als sie aus der Grundverbindung durch Energiegewinn entstehen.

Tabelle 2

Werte von $m = p\,(n - s_p)$

n	$p = 1$	$p = 2$	$p = 3$	$p = 4$	$p = 5$	$p = 6$	$p = 7$	$p = 8$
1	1,00	**1,50**	1,26*	0,32				
2		3,50	4,26*					
3		7,26 →	**8,32** →	8,12* →	8,04 →	4,90 →		
4				12,32	13,12*	**14,04**	11,90	
5					18,12	20,04*	18,90*	
6						26,04	25,90	
7							32,90	
8								

Für einwertige Elemente wie Silber ist also wahrscheinlichste Koordinationszahl negativer einwertiger Ionen 2, mögliche 3, ausgeschlossen 4. — Für zweiwertige Metalle ist stabilste Koordinationszahl 4, mögliche 3. Zahl 6 dürfte nicht auftreten. Daher glaubt Magnus, Verbindungen wie $K_4[CdCl_6]$ eine andere Konstitution zuweisen zu sollen, wofür aber sonst gar kein Hinweis vorliegt. Dreiwertige Metalle zeigen hauptsächlich die Koordinationszahl 4, möglich sind auch die Zahlen 5 und 6. Vierwertige sollten nur die Koordinationszahl 6 zeigen können, da die flächenhafte Anordnung, bei der Zahl 5 möglich wird, schwierig eintreten dürfte.

Es ist bisher angenommen worden, daß der Abstand der Atommittelpunkte gleich der Summe der Atomradien ist. Diese Voraussetzung trifft natürlich nur dann zu, wenn sich die Atome direkt berühren. Für die Möglichkeit der direkten Berührung wird es einen Grenzwert geben, der einerseits durch die Zahl der angelagerten Reste bedingt ist, andererseits durch die Größe der Bestandteile. Je kleiner z. B. das Zentralatom ist, um so weniger Reste werden es direkt berühren können (vgl. die Tabelle von Straubel, S. 277). Versucht man, mehr Reste einzuführen, so wird dies nur dadurch gelingen, daß die direkte Berührung aufgehoben

wird, also die Entfernung der Atommittelpunkte größer als die Summe der Radien wird. Es werden dann die Werte der Tabelle 2 kein richtiges Maß für die Bildungsenergie mehr darstellen, sondern bei vergrößertem r werden die Maxima nach links verschoben sein.

Die Spalte $\lim R_y : R_x$ in Tabelle 1 gibt die Grenzwerte für das Größenverhältnis der Radien der angelagerten und der Zentralatome an, bei dem noch gerade gegenseitige Berührung möglich ist. Wird dieselbe durch die Größe der Partikeln verhindert, so bezeichnet MAGNUS diese Störung als „energetische Hinderung“.

Die energetische Hinderung spielt eine besondere Rolle bei sehr kleinen Zentralatomen und es läßt sich für deren Fluorverbindungen eine angenäherte Energieberechnung durchführen, weil man die relative Größe der Ionen wenigstens ungefähr angeben kann. Die positiven Ionen der ersten Reihe, die Heliumtypus besitzen, sollen dabei als verschwindend klein gegenüber denjenigen der zweiten Reihe vom Neontypus angesehen werden und ebenso gegenüber den gleichfalls Neontypus besitzenden negativen Ionen der ersten Reihe. Es wird ferner Würfelsymmetrie der äußeren Neonelektronen vorausgesetzt, wobei sich als Abschirmungskonstante $s_8 = 2{,}47$ ergibt. Die Radien zweier Ionen R_1 und R_2 vom Neontyp verhalten sich dann, falls die Ladung ihrer Kerne $= n_1$ und n_2, die Zahl der Innenelektronen $= 2$ angenommen wird, wie $R_1 : R_2 = (n_2 - 2 - s_8) : (n_1 - 2 - s_8)$. Als Einheit der Berechnung wurde der Radius R_F des Fluorions gewählt, R_z in der Tabelle 3 sei der Radius des Zentralatoms, Z das Zentralatom selber. Die Zahlen der weiteren Spalten ergeben die Faktoren des Ausdrucks e^2/r für die verschiedenen denkbaren Fluorverbindungen, die ein Ausdruck der Bildungsenergie der betreffenden Verbindungen bzw. Komplexe sind. Die fettgedruckten Werte sind wieder die der maximalen Bildungsenergie, die mit einem * versehenen diejenigen, welche die unkomplexe Verbindung an Bildungsenergie wenigstens noch übertreffen, wenn sie auch nicht die optimalen sind.

Tabelle 3

Z	$R_Z : R_F$	ZF	ZF_2	ZF_3	ZF_4	ZF_5	ZF_6	ZF_7	ZF_8
Li	0,00	1,00	**1,50**	1,09*	0,26				
Na	0,69	0,59	**0,89**	0,75*	0,19				
Be	0,00		3,50	**3,69**	3,53*	1,83	1,41		
Mg	0,60		2,19	2,66*	**2,70**	1,83	1,25		
B	0,00			6,29	**6,80**	4,77	5,65		
Al	0,53			4,74	**5,44**	4,77*	5,23*	2,14	2,45
C	0,00				**10,01**	7,69	9,90	5,17	7,05
Si	0,47				8,38	7,69	**9,52**	5,17	7,05
P	0,42					10,64	**14,10**	8,21	11,70*
S	0,38						**18,40**	11,25	16,30

Die praktische Erfahrung steht mit dieser Berechnung gut im Einklang; so zeigt sie, daß beim Kohlenstoff und Schwefel nur die neutralen Fluoride existenzfähig sind, daß beim Bor und Silicium außer den neutralen Fluoriden noch je eine Komplexverbindung existieren kann und daß bei allen anderen Elementen außer dem neutralen Fluorid noch zwei Komplexverbindungen vorkommen

In gleicher Weise läßt sich die Bildungsenergie der Sauerstoffkomplexe berechnen. Dieselbe ist, da Sauerstoff Doppelladung trägt, $= 2p(n - s_p)e^2/r$. Trägt man der energetischen Hinderung Rechnung, indem man den Radius des Sauerstoffions, der $R_O = 1{,}28\,R_F$ ist, als Einheit festsetzt, so erhält man die in Tabelle 4 gegebenen Werte von m, wenn die Bildungsenergie gleich $me^2 R_O$ gesetzt wird:

Tabelle 4

Z	$R_Z \cdot R_O$	ZO	ZO_2	ZO_3	ZO_4	ZO_6
Be	0,00	4,0	**6,0**	5,1		
Mg	0,47	2,7	**4,1**	3,5		
B	0,00		**10,0**	9,6		
Al	0,41		7,1	**7,9**	6,6	
C	0,00		14,0	**14,8**	14,1	
Si	0,37		10,2	12,5	**12,6**	
N	0,00			20,0	**20,6**	11,6
P	0,33			17,3	**18,9**	11,6
S	0,31			22,3	**25,5**	18,5
Cl	0,28				**32,2**	25,5

Auch diese Tabelle ist, zwar nicht völlig, aber doch ziemlich gut mit den experimentellen Erfahrungen in Übereinstimmung. Sie zeigt z. B., daß wohl die Kieselsäure, nicht aber die Kohlensäure beständige Salze der Orthoverbindung zu bilden vermag oder daß in wässeriger Lösung Meta- und Orthoaluminate, aber nur Metaborate entstehen können Komplexe von der Form [ZO_6] können erst bei größeren Zentralatomen beständig sein. Daß im Gegensatz zu den Halogenosalzen solche hier viel seltener anzutreffen sind, ist die Folge zweier Ursachen: erstens muß die Ladung des Zentralatoms, um gleichviel Sauerstoffionen wie Halogene binden zu können, doppelt so groß sein, was einen verhältnismäßig kleinen Ionenradius bedingt, und zweitens ist der Radius des O-Ions nicht klein genug, um solche Anhäufung zu erleichtern. Die energetische Hinderung kann hier leichter eintreten als bei den Halogenverbindungen. Bei S-, Se- und Te-Verbindungen wird diese Störung sich natürlich noch stärker bemerkbar machen.

Komplexe mit negativem Kernatom sind wahrscheinlich in anderer Weise räumlich zusammengesetzt als die mit positivem Kern, weil die Volumvermehrung, die bei weiterer Beladung der negativen Atome mit Elektronen statthat, zur Instabilität führen würde, wenigstens bei Kernatomen, die höher als einwertig sind (N, O). Schon Moleküle mit negativem Zentralatom sind nicht symmetrisch, so z. B. das Wasser. Es liegt hier die Notwendigkeit vor, bestimmte Valenzrichtungen anzunehmen, bei deren Kenntnis sich bei Kenntnis der Ionengrößen und -ladungen das Dipolmoment errechnen läßt. —

War bisher von Komplexverbindungen die Rede, deren Komplexteil sich aus einzelnen Ionen zusammensetzt, so werden nunmehr solche besprochen, in deren Komplexion sich Moleküle an ein Zentralatom angelagert haben, also Hydrate oder Ammoniakate. MAGNUS sucht die Ursache der Komplexbildung in der Dipolnatur der koordinierten Moleküle, die das Bestreben zeigen, durch die Anlagerung ihr Dipolmoment zu verkleinern. Die Berechnung ist hier mit großer

Willkürlichkeit behaftet, besonders wegen der Unsicherheit in der Annahme der Dipolmomente. In längerer Rechnung ergibt sich die Bildungsenergie zu

$$p\, n_1 \frac{e^2}{r} \frac{d}{r} \left(n - \frac{1}{2} n_1 s_p \frac{d}{r} \right),$$

worin p die Zahl der angelagerten Moleküle, $n_1 e$ die Ladung des Dipols, ne diejenige des Zentralatoms, d die Länge des Dipols, r den Abstand seiner Mitte vom Kern des Zentralatoms und s_p die Abschirmungskonstante der angelagerten p Dipole bedeutet.

Die folgende Tabelle gibt die Faktoren der Bildungsenergie der Hydrate des $BeCl_2$ und $MgCl_2$, wenn diese Bildungsenergie gleich $me^2 R_0$ gesetzt wird:

Tabelle 5

Z	$Z(H_2O)_2$	$Z(H_2O)_3$	$Z(H_2O)_4$	$Z(H_2O)_6$	$Z(H_2O)_8$
Be . .	2,61	2,93	3,33	3,43	2,94
Mg	1,43	2,03	2,53	3,25	2,92

Das stabilste Magnesiumhydrat ist also das Hexahydrat, das durch thermische Dissoziation in Tetrahydrat übergehen würde. Da das Oktohydrat viel energiearmer als das Hexahydrat ist, so faßt MAGNUS die beständigere Form der bekannten Oktohydrate als Verbindung mit Doppelwassermolekülen von der Koordinationszahl vier auf Die Tabelle laßt auch erkennen, daß die Dipolmoleküle der wasserärmeren Hydrate sehr fest sitzen, was ja mit ihrer beim Erhitzen erfolgenden Zersetzung unter HCl-Entwicklung im Einklang steht. — Beim Beryllium ist der zweithochste Tabellenwert, der des Tetrahydrates, nur wenig kleiner als das Maximum beim Hexakomplex, was das leichte Auftreten des Tetrakomplexes erklart.

Um auch einen Vergleich der Bildungsenergien von Hydraten und Ammoniakaten des gleichen Zentralatoms zu geben, sind in Tabelle 6 für das Lithium die Faktoren m von e^2/R_0 für die Koordinationszahlen 2—8 zusammengestellt

Tabelle 6

	$p = 2$	$p = 3$	$p = 4$	$p = 6$	$p = 8$
$Li(H_2O)_p$ . .	0,65	0,78	0,83	0,86	0,73
$Li(NH_3)_p$ . .	0,50	0,54	0,61	0,63	0,53

Man sieht die vollkommene Analogie im Gang der Faktoren, und daß die Bindungsenergie der Hydrate stets größer ist als die der Ammoniakate. Daß die maximalen Tabellenwerte praktisch nicht erreicht werden, soll eine Wirkung der thermischen Molekularbewegung sein.

Für relativ große, hochgeladene Zentralatome ergibt die Rechnung, daß die Tendenz zur Bildung von Ammoniakaten die zur Bildung von Hydraten uberschreitet, man findet daher bei den höher geladenen Zentralatomen haufig wasserlosliche Ammoniakate. Im ganzen stehen hier aber die Rechnungen doch recht wenig mit den Tatsachen im Einklang.

Als Voraussetzung der Addierbarkeit der Neutralteile betrachtet MAGNUS in erster Linie ihren Dipolcharakter. Dipole sind in erster Linie Wasser, Ammoniak und deren Derivate, wie Alkohole oder organische Basen. Das nahezu symmetrisch gebaute CO_2 besitzt ein Dipolmoment, das nur ein Siebentel desjenigen des Wassers ist, woher seine geringe Fähigkeit resultiert, in Komplexverbindungen einzutreten. —

Ist es somit zwar nur in den einfachsten Fällen moglich, für die Existenzbedingungen komplexer Ionen quantitative Beziehungen unter Voraussetzung rein elektrostatischer Krafte zu erhalten, so halt MAGNUS doch die Zahlenergebnisse für so befriedigend, daß die Existenz nicht gerichteter Valenzkräfte als Regel angenommen werden darf Die Struktur des Zentralatoms, meint er, spielt keine Rolle, außer in drei Fällen: erstens bei den homöopolaren Bindungen der organischen Chemie, zweitens bei negativen Zentralatomen, wie oben erörtert, und drittens in Fallen wie beim Platin, wo ein Atom in allen seinen Komplexen die gleiche Koordinationszahl besitzt, wobei dann Ionen auftreten, die nicht Edelgastypus zeigen. Es sind also nach MAGNUS Ausnahmefälle, in denen die Struktur des Zentralatoms für die koordinative Bindung als maßgebend angesehen werden muß[1]). Es darf dagegen bemerkt werden, daß gerade in diesen „Ausnahmefällen" die komplexe Bindung am festesten ist und daß sich in den anderen Fallen die Prüfung der räumlichen Lagerung oft wegen der Lockerheit der Bindung als unmöglich erweist. Es ist aber vielleicht uberhaupt unnotig, die organischen homoopolaren. Verbindungen für diese Komplexbetrachtungen heranzuziehen, weil homoopolare und Komplexverbindungen doch nicht identisch sind.

B. Die Grenzen der polaren Valenz

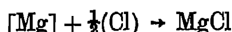
§ 89. Valenz als Energiefrage. Für die ausgesprochen polaren Verbindungen schien die Antwort auf die Frage nach der Maximalvalenz bereits darin gegeben, daß dieselbe gleich der Zahl der aufnehmbaren bzw. abgebbaren Elektronen angesehen wurde Immerhin darf man, worauf GRIMM und HERZFELD aufmerksam gemacht haben, die Valenzzahl nicht immer mit völliger Sicherheit mit der Zahl derjenigen Elektronen identifizieren, die aus dem äußersten Elektronenniveau des Atoms abgelost werden können. In den spateren Perioden des Systems der Elemente finden sich Beispiele dafür, daß auch noch aus tiefer gelegenen Elektronenschalen Ablosung moglich ist. So enthält das Scandium auf der äußersten vierquantigen Bahn nur zwei Elektronen. Es ist dennoch dreiwertig, weil das auf der 3_3-Bahn befindliche Elektron ebenfalls ohne große Schwierigkeit abgelost werden kann. Die Valenz wird also nicht durch die Zahl der Elektronen auf dem äußersten Niveau bestimmt, sondern durch die Zahl der Elektronen, die so locker gebunden sind, daß sie durch die „treibenden chemischen Kräfte" noch abgelost werden können.

GRIMM und HERZFELD[2]) haben nun rechnerisch die Frage verfolgt, wie stark ein Elektron gebunden sein darf, um noch die Eigenschaften

[1]) Vgl. die gegenteilige Ansicht von W. NERNST, Theoret. Chemie 9 –10. Aufl., 437 (1921). — [2]) Z. Phys 19, 141 (1923), Autoreferat Z. ang. Ch. 36, 249 (1923)

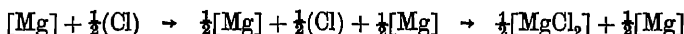
eines Valenzelektrons zu besitzen, unabhängig davon, ob es sich auf der äußersten oder einer inneren Elektronenschale befindet. Sie haben also die Valenzfrage als eine Energiefrage diskutiert. Es zeigt sich dabei, daß die chemischen Kräfte, als deren Maß mit einiger Annäherung die Bildungswärme angesehen werden kann, hauptsächlich durch die Ionisierungsspannung und die Gitterenergie bestimmt werden. Diese Betrachtungen behalten ihre Bedeutung, selbst wenn die oben ausgesprochene Ansicht über den Elektronenbau des Scandiums und ähnlicher Elemente nicht mehr gültig sein sollte.

Das Eintreten einer Valenzstufe bei Synthese einer Verbindung aus zwei Elementen kann nach GRIMM und HERZFELD erwartet werden, wenn die positive Bildungsenergie nicht sehr klein ist, z. B. 15 Cal. nicht unterschreitet. Es ist jedoch immerhin möglich, daß die stöchiometrisch konstruierte Valenzstufe dennoch nicht entsteht, sondern statt ihrer eine andere gebildet wird, wenn deren Bildung mit erheblich größerer Energieentwicklung verbunden wäre. So ergibt die Berechnung für den Vorgang



$$[\mathrm{Mg}] + \tfrac{1}{2}(\mathrm{Cl}) \rightarrow \mathrm{MgCl}$$

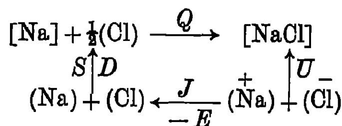
zwar eine positive Bildungswärme von etwa 18 Cal., der Vorgang könnte also an sich vonstatten gehen; jedoch vollzieht sich die zum zweiwertigen Magnesium führende Reaktion



$$[\mathrm{Mg}] + \tfrac{1}{2}(\mathrm{Cl}) \rightarrow \tfrac{1}{2}[\mathrm{Mg}] + \tfrac{1}{2}(\mathrm{Cl}) + \tfrac{1}{2}[\mathrm{Mg}] \rightarrow \tfrac{1}{2}[\mathrm{MgCl_2}] + \tfrac{1}{2}[\mathrm{Mg}]$$

unter Freiwerden von 75 Cal. Daher wird MgCl wohl spontan in $MgCl_2$ und Mg zerfallen, d. h. Magnesium wird als zweiwertig auftreten. Allgemein wird die einwertige Stufe instabil sein, wenn die Bildungswärme der höherwertigen Stufe so hoch ist, daß der Quotient aus ihr und der Valenzzahl erheblich größer ist als die Bildungswärme der einwertigen Stufe.

Um nachzuweisen, daß die Valenzfrage wirklich eine energetische Frage ist, braucht man auch die Kenntnis der hypothetischen Bildungswärme nicht existierender Verbindungen. Es sollte sich dann ergeben, daß diese Bildungswärme stets negativ ist. Die Kenntnis dieser nicht direkt meßbaren Energie erwirbt man sich mit Hilfe des BORNschen Kreisprozesses. Für die Herstellung von festem Kochsalz z. B. besitzt dieser Kreisprozeß folgende Form:



Die Herstellung des festen Kochsalzes kann auf zwei Wegen vorgenommen gedacht werden:

1. Das [Na] wird sublimiert, wobei ihm die Sublimationswärme S zugeführt wird; die nach außen abgegebene Energie ist $= (-S)$.

2. Den gasförmigen (Na)-Atomen wird unter Zuführung der Ionisierungsarbeit J je ein Valenzelektron entrissen $(-J)$.

3. Die Chlormoleküle werden durch Zufuhr der Dissoziationsarbeit D (pro g-Atom) in Atome zerlegt und durch je ein Elektron in Cl-Ionen verwandelt, wobei die Elektronenaffinität E pro g-Atom Cl frei wird $(E - D)$.

Schließlich läßt man die voneinander getrennten gasformigen (Na^+) und (Cl^-)-Ionen zum festen [NaCl]-Gitter zusammentreten, wobei die **Gitterenergie** U abgegeben wird ($+U$).

Die Schlußgleichung fur die Bildungswärme von [NaCl] lautet also:

$$Q_{NaCl} = -S_{Na} - J_{Na} + E_{Cl} - D_{Cl} + U_{NaCl}. \qquad (1)$$

Entsprechend läßt sich die Bildungswärme einer hypothetischen Verbindung wie NeCl berechnen nach:

$$Q_{NeCl} = -S_{Ne} - J_{Ne} + E_{Cl} - D_{Cl} + U_{NeCl}. \qquad (2)$$

Hier ist $S = 0$, J, E und D haben den gleichen Wert wie in (1) und nur U_{NeCl}, die Gitterenergie, ist unbekannt. GRIMM und HERZFELD können nun begründen, daß $U_{NeCl} \sim U_{NaCl}$ und allgemein $U' \sim U''$, wenn die Verbindungen analog gebaut sind und der gleichen Periode angehören. Es folgt demnach durch Subtraktion aus (1) und (2)

$$Q_{NeCl} - Q_{NaCl} = S_{Na} - S_{Ne} + J_{Na} - J_{Ne} \qquad (3)$$

bzw. allgemein

$$Q' - Q'' = S'' \quad S' + \Sigma J'' - \Sigma J'$$

Es ist also die Differenz der B
Ionisierungsspannungen ΣJ und de

Die **Gitterenergie** hypothetischer
wiederzugebende Überlegungen schatzen
ist aus experimentellen Daten zu ermitteln
ergeben sich z. B. für die hypothetischen wi
dritten Periode die in der Tabelle 1 wiederg
in der Tabelle 2 die Ionisierungsarbeiten zu

Tabelle 1

Bildungswärmen in Cal /Mol

NeF	NaF	MgF	AlF
<−241	111	<30	<48
	NaF_2	MgF_2	AlF_2
	<−156	211	<133
		MgF_3	AlF_3
		<−111	249
			AlF_4
			<−700

Tabelle 2

Ionisierungsarbeiten in Cal./g-Atom

Ne^+	Na^+	Mg^+	Al^+
496	118	174	137
	Na^{++}	Mg^{++}	Al^{++}
	<(800)	344	440
		Mg^{+++}	Al^{+++}
		<1089	650
			Al^{++++}
			>1617

In Tabelle 1 sind die Ionisierungsarbeiten der Valenzelektronen von denen der Elektronen aus der Neon-Achterschale durch einen Strich getrennt. Ein entsprechender Strich teilt in Tabelle 2 die Verbindungen von positiver und negativer Wärmetönung. Der gleichartige Verlauf beider Striche zeigt, daß nur bei den Valenzelektronen die Bindung so locker ist, daß sie noch positive Warmetonung bei Bildung der entsprechenden Verbindungen erlauben.

Es läßt sich aber nicht etwa eine zahlenmäßige obere Grenze für den Maximalwert der Ionisierungsarbeit angeben, jenseits deren ein Elektron chemisch nicht mehr abgetrennt werden kann. Es ist z. B. vom Neon ein Elektron nicht abtrennbar, trotzdem der Arbeitsaufwand nur 496 Cal. betragen würde, während beim Aluminium die leicht erfolgende Abtrennung des dritten Elektrons einen größeren Arbeitsaufwand, nämlich 650 Cal. erfordert. Das rührt daher, daß das Fluorion bei der Anlagerung an das Neonion eine viel geringere Arbeit leisten würde als bei der Anlagerung an das Aluminiumion. Die möglichen Edelgashaloide würden, wie die Berechnung zeigt, sämtlich Bildungswärmen haben, die kleiner als −50 Cal. sind. Sie können daher auf chemischem Wege nicht entstehen. Dagegen besitzen die Alkalihalogenide Bildungswärmen von etwa 100 Cal.

Überall zeigt sich die Tatsache, daß die bevorzugten Valenzstufen eines Elementes diejenigen sind, deren Verbindungen die bevorzugten hohen Wärmetonungen besitzen, wie z. B. aus Fig. 97 ersichtlich ist. Hierdurch ist die Entschiedenheit der Wertigkeit bei Beginn der Hauptreihen bedingt, die Maxima treten in den Kurven stark hervor.

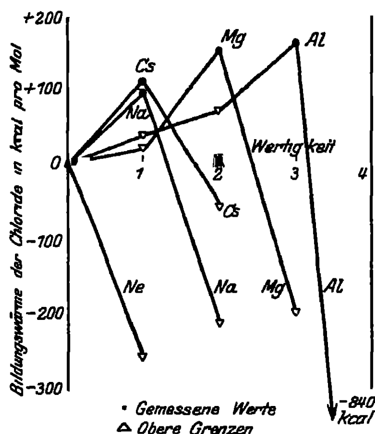


Fig. 97 Bildungswärme wirklicher und hypothetischer Metallchloride

Die obere Grenze der positiven Valenz, die Maximalvalenz, ist also dadurch bedingt, daß eine Ablösearbeit über die dieser Valenz entsprechende Elektronenzahl hinaus von den „treibenden chemischen Kräften" nicht mehr geleistet werden kann. Diese Abtrennungsarbeiten wachsen innerhalb der gleichen Periode in viel stärkerem Maße als die Gitterenergien, die die Verbindungsbildung begünstigen und ebenfalls beim Fortschreiten innerhalb der gleichen Periode zunehmen. Aber ihre Zunahme vermag die schädliche Wirkung der Vermehrung der Ionisierungsarbeit nicht zu paralysieren. Jedoch spielen die Gitterenergien wenigstens am Anfang der Perioden eine erhebliche Rolle für die Bildungsmöglichkeit der Verbindungen, und die mehrfache Wiederholung ähnlicher Valenzverhältnisse im periodischen System ist nicht nur auf die Wiederholung ähnlicher Verhältnisse für die Zahl und Ablösearbeit bestimmter Elektronen zurückzuführen, sondern ist auch durch eine entsprechende Ähnlichkeit der Gitterenergien bedingt, wodurch die Bildungswärmen der Verbindungen homologer Kationen dann von ähnlicher Größenordnung werden.

§ 90. Bindungsstärke von Valenzelektronen. Grenzen der Elektrovalenz sind durch die Verfügbarkeit von Energie zur Abtrennung der Valenzelektronen gezogen. Über die „Ionisierungsarbeit" der Elemente liegen eine Anzahl wichtiger Untersuchungen vor, von denen solche von GRIMM besonders erwähnt werden mögen. Ein genaueres Eingehen auf diesen Gegenstand, so wünschenswert es wäre, verbietet sich leider durch die diesem Buche gesteckten Grenzen. Um einen Begriff

der relativen Verhaltnisse zu geben, seien hier nur einige Zahlen aus einer der neuesten, diesen Gegenstand betreffenden Arbeiten wiedergegeben:

Ähnlichen Gedankengängen folgend wie BORN und HEISENBERG[1]) oder FAJANS und JOOS[2]) berechnet CHARLES P. SMYTH[3]) unter Zuhilfenahme der Molekular-Refraktion die Bindungsstärke f von Valenzelektronen in Ionen bzw. Molekülen, indem

$$f = \frac{4\pi N_0 n e^2}{3 M_\infty}$$

gesetzt wird, worin M_∞ die Molekular-Refraktion für unendlich große Wellenlängen, N_0 die AVOGADROsche Zahl, n die Zahl der im Molekül vorhandenen, verschiebbaren Elektronen und e die Elementarladung bedeutet. Es ergeben sich für f in den folgenden Ionen die folgenden Werte:

			He	Li^+		Be^{++}		B^{+++}		C^{++++}
$f \cdot 10^{-6}$			2,32	5,8		12,9		23,2		38,6
	O^{--}	F^-	Ne	Na^+		Mg^{++}		Al^{+++}		Si^{++++}
$f \cdot 10^{-6}$	0,66	1,85	4,63	9,27		16,0		27,3		46,3
	S^{--}	Cl^-	A	K^+	Ca^{++}		Sc^{+++}		Ti^{++++}	
$f \cdot 10^{-6}$	0,31	0,53	1,10	2,08	3,43	Zn^{++}	4,78		6,72	
	Se^{--}	Br^-	Kr	Rb^+	Sr^{++}	16,0	Y^{+++}		Zr^{++++}	
$f \cdot 10^{-6}$	0,28	0,38	0,73	1,29	2.06	Cd^{++}	1.78		2.28	
	Te^{--}	J^-	X	Cs^+	_					
$f \cdot 10^{-6}$	0,19	0,25	0,445	0,74	1,08					

Für Halogenatome, -ionen und -wasserstoffsäuren sowie für einige Atomkombinationen werden folgende Werte von $f \cdot 10^{-6}$ für die Valenzelektronen errechnet:

	X^-	HX	X_2
F	1,85	(2,44)	2,79
Cl	0,53	0,69	0,69
Br	0,38	0,51	0,47
J	0,25	0,34	0,25

H – H	0,56
C – H	0,679
C – C	0,958
C = C	0,558
C ≡ C	0,576
C – Si	0,504

Andere Bindungen organischer wie anorganischer Natur werden diskutiert. Es ergibt sich, daß bei ungesättigten Verbindungen die Kräfte, die sich der Verschiebung der Valenzelektronen widersetzen, gering sind und daß im allgemeinen diejenigen an Elektronen, die zwei Atomen gemeinsam sind sowie die an ungebundenen Außenelektronen abnehmen, wenn die Zahl der inneren Elektronenschalen wächst, jedoch wachsen, wenn die Kernladung ansteigt, ohne daß die Zahl der Schalen sich vermehrt. —

Es ist selbstverständlich, daß zur Ablosung eines Elektrons eine größere Energiemenge aufzuwenden ist, wenn das Atom bereits Elektronen verloren hat, als wenn dies nicht der Fall war. Aber es wird hierdurch die Frage nicht überflüssig, ob die Betatigung der verschiedenen „Valenzstellen“ eines mehrwertigen Elementes auch

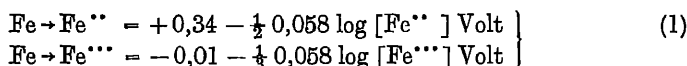
[1]) Z Phys. 23, 1 (1924) — [2]) Z. Phys. 23, 388 (1924). — [3]) Phil. Mag (6) 50, 361.

bei den niederen Valenzstufen desselben schon eine wesentlich verschieden intensive ist, wenn gleichzeitig die anderen, der Valenzstufe entsprechenden Elektronen zur Betätigung gelangen. F. MARTIN und O. FUCHS[1]) haben daher Berechnungen darüber angestellt, ob die vier Valenzen des Kohlenstoffs sich bei der Absättigung mit dem gleichen Substituenten mit verschiedener oder mit gleicher Energie zu betätigen vermögen. Daß die vier Wasserstoffatome des Methans mit gleicher Energie an das Kohlenstoffatom gebunden sind, hat bereits J. THOMSEN[2]) festgestellt. Unter Berücksichtigung der Bildungswärmen der chlorierten Methane, ferner der Sublimationswärme des Graphits, der Bildungswärme einer C—H-Bindung sowie der Dissoziationswärme des H_2 sowie des Cl_2 ergibt sich nach einer von FAJANS[3]) angegebenen Berechnungsmethode die Bildungswärme einer C—Cl-Bindung in:

	CH_3Cl	$CHCl_3$	CCl_4
zu	133	131	130 kg-Cal.,

also fast energetisch gleichwertig. Immerhin scheint die Bindung des vierten Chloratoms mit etwas geringerer Energie zu erfolgen. Die Betätigung jeder Kohlenstoffvalenz gegen Wasserstoff erscheint um 14 kg-Cal. geringer als die gegen Kohlenstoff, wohl als Folge der kleineren Dissoziationswärme des Wasserstoffmoleküls gegenüber der des Chlormoleküls.

Die S. 295 angeführten Arbeiten von WÖHLER zeigen, daß sich die Grenzen der verschiedenen Valenzstufen des gleichen Elementes überschneiden können, so daß das Vorkommen gewisser Stufen trotz deren Stabilität nicht in Erscheinung tritt. Es ist nun allgemein die Überlegung anzustellen, ob und wieweit in einem System alle oder mehrere Valenzmöglichkeiten gleichzeitig auftreten können, wenn auch nur eine infolge ihres Überwiegens zur realen Beobachtung gelangt. R. ABEGG[4]) behandelt bereits die Frage, nach der gleichzeitigen Absättigung mehrerer Valenzstufen eines Elementes selbst bei für die niederste Stufe unzureichender Absättigung desselben. Denkt man sich ein unverbundenes mehrwertiges Atom einer Quantität eines anderen Elementes gegenübergestellt, die noch nicht einmal zureicht, um seine niedrigste Verbindungsstufe vollständig zu erzeugen, so entsteht die Frage, ob sich wirklich nur die erste Valenz des Atoms oder auch alle höheren sofort an der Bindung beteiligen. Praktisch ist meist nur das erste der Fall; 1 Fe mit weniger als 2 Cl behandelt, gibt sichtlich nur $FeCl_2$. Aber theoretisch ist doch zu erwarten, daß sich ein Gleichgewicht einstellt, in dem alle Valenzen des Eisens beteiligt sind, und zwar gemäß ihrer Stärke, ähnlich wie sich mehrere verschieden starke Säuren gemäß ihrer Stärke einer unzureichenden Basismenge bemächtigen, die sich zwischen ihnen verteilt. In der Tat sind nun die Affinitätsunterschiede der einzelnen Valenzstufen groß genug, um zu erklären, daß die Wirkung der höheren Stufen praktisch vollkommen zurücktreten kann. Im Falle des Eisens betragen z. B. die beiden Bildungstendenzen:



$$\left.\begin{aligned} Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} &= +0{,}34 - \tfrac{1}{2}\,0{,}058 \log\,[Fe^{\cdot\cdot}]\ \text{Volt} \\ Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} &= -0{,}01 - \tfrac{1}{3}\,0{,}058 \log\,[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]\ \text{Volt} \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

[1]) Z. Elektroch. 27, 150 (1921). — [2]) THOMSEN-TRAUBE, Thermochem. Untersuch. 1906, 293—299. — [3]) Ber. 53, 657 (1920). — [4]) Z. anorg. Ch. 43, 116 (1905).

Gleichgewichtseinstellung erfordert

$$0{,}34 - 0{,}029 \log Fe^{\cdot\cdot} = -0{,}01 - 0{,}0195 \log Fe^{\cdot\cdot\cdot}.$$

Danach wird.

$$\sqrt[3]{Fe^{\cdot\cdot\cdot}} = 10^{-6} \cdot \sqrt[2]{Fe^{\cdot\cdot}}. \qquad (2)$$

Bei einer $Fe^{\cdot\cdot}$-Konzentration von (1) wird also die $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Konzentration = ca 10^{-18}, d. h. analytisch nicht nachweisbar. Wird die $Fe^{\cdot\cdot}$-Konzentration in Formel (2) immer kleiner, so verschiebt sich das Verhältnis $Fe^{\cdot\cdot}/Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ sogar noch gemäß folgender Tabelle, in der die Konzentrationen von $Fe^{\cdot\cdot}$ willkurlich gewählt sind·

$[Fe^{\cdot\cdot}]$ =	10^{-2}	10^{-4}	10^{-8}	10^{-16}
$[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]$ =	10^{-20}	10^{-24}	10^{-30}	10^{-42}
$[Fe^{\cdot\cdot}]:[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]$ =	10^{-18}	10^{-20}	10^{-22}	10^{-26}

d. h. je geringer der Sättigungsgrad ist, um so mehr ist die niedere Wertigkeitsstufe bevorzugt; andererseits muß die höhere Wertigkeitsstufe überwiegen, wenn die Konzentration der entstehenden Verbindung genügend groß wird, was allerdings durch die Löslichkeitsverhältnisse usw häufig unmöglich gemacht werden wird.

Die Annahme, daß ursprünglich ein Wesensunterschied der einzelnen Valenzen nicht vorliegen soll, daß dieselben alle gleichartig sind, daß jedoch durch die Betätigung der ersten Valenzen eine Differenzierung gegen die anderen Valenzen eintritt, wurde bekanntlich (S. 57) so begründet, daß die Beladung mit Elektronen deren weitere Annäherung an das System erschwert. Es muß dann aber erklärt werden, warum sich nicht überall, wie etwa beim Kupfer, wo der zweiwertigen die einwertige Stufe vorausgeht, sämtliche Abstufungen der Wertigkeit bilden, sondern vielfach solche ubersprungen werden, wie etwa beim Eisen, wo die niedrigste bekannte Oxydationsstufe die zweiwertige ist, während die einwertige fehlt. Man könnte annehmen, daß hier die ersten beiden Valenzen unter der Einwirkung nahezu vollig gleicher Affinitäten entstehen; das würde aber obiger Hypothese über die Differenzierung der Valenzen widersprechen. Deshalb möchte ABEGG hier eine Wirkung der Konzentrationen sehen. Die bekannte Tatsache, daß beim Kupfer die zweiwertige Stufe die größere Bildungstendenz besitzt als die einwertige[1]), soll nach ABEGG nur in dem üblichen Konzentrationsgebiet bestehen, bei extremer Verdünnung sollte einwertiges Kupfer bei der Bildung bevorzugt sein. So könnte auch CH_3 oder FeCl bei anderen Temperatur- und Konzentrationsbedingungen wohl existenzfähig werden. Vielleicht steht hiermit, worauf ABEGG nicht aufmerksam macht, die Tatsache im Einklang, daß die Valenz mit abnehmendem Druck zu wechseln vermag, indem die Konzentration der Molekule im Gasraum, die ja bei schwerflüchtigen Körpern minimal sein kann, derart wechselt, daß hier die von ABEGG angedeutete Wirkung hervorgerufen wird. Die kinetisch-statistische Ursache des Wechsels der Valenz mit der Temperatur bleibt natürlich daneben in vollem Umfang bestehen

---

[1]) LUTHER, Z phys Ch. 36, 393 (1901)

Dreizehntes Kapitel

Valenzerscheinungen auf nicht-elektrostatischer Grundlage

Es wurde bisher die Annahme gemacht, daß der Zusammenhalt der Atome, der die Valenz bedingt, im wesentlichen auf elektrostatischer Grundlage beruht. Doch wurde immerhin die Nebenwirkung einer elektrodynamischen bzw. magnetischen Komponente für möglich gehalten, ja von verschiedenen Seiten[1]) als in ihrer Bedeutung nicht zu vernachlässigen angesehen Speziell der Valenzwechsel wurde als Folge von Änderungen im Bewegungszustand der Atomteile betrachtet[2]). Es dürfte zweifellos sein, daß die magnetischen Verhältnisse bei der Verbindungsbildung zu berücksichtigen sind. Wie groß ihr Einfluß, verglichen mit dem elektrostatischen, ist, läßt sich noch nicht sagen, Untersuchungen hierüber wären in höchstem Maße erwünscht.

Auch bezüglich des rein-elektrostatischen Einflusses liegen die Verhältnisse wohl noch komplizierter, als aus dem bisher dargelegten hervorgeht. W. Nernst hat darauf hingewiesen, daß sich ihm noch ganz andere, bisher nicht in Rechnung gestellte Faktoren überlagern können, die eine Abstoßung der Molekülteile bzw. einen periodischen Wechsel zwischen Anziehung und Abstoßung („abstoßende Valenz") mit sich bringen konnen (vgl. S. 329f.). Dagegen mag die zum Schlusse dieses Kapitels erörterte Meinung von F. Wald, daß der Valenzbegriff unter Umständen nur als ein konstruierter angesehen werden konnte, jetzt wohl hinfallig sein

§ 91. Magnetische Ursache der Valenz. Daß neben den elektrostatischen Kräften auch magnetische die Ursache von Valenzbeziehungen darstellen können, ist wiederholt vermutet worden. Über die Anschauungen von Martinet wurde bereits berichtet (vgl. S. 136). Ferner nehmen E. Oxley[3]) sowie B. H. Wilsdon[4]) das Vorliegen solcher Kräfte bei der Kovalenzbindung an und F. T Peirce[5]) diskutiert die magnetische Valenz auf Grund der Strahlungshypothese[6]) Die Valenzbindungen sollen durch Anziehung zwischen zwei Elementarmagneten entstehen, die durch Elektronen veranlaßt werden, die in kleinen Kreisen, Ringen oder Wirbeln schwingen, im Sinne von

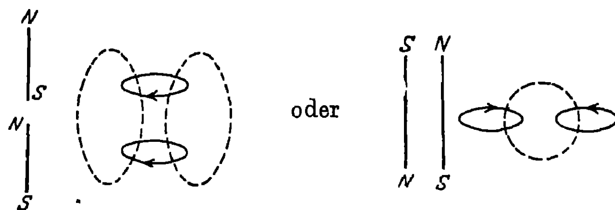


Fig 98 Valenzerregung durch schwingende Magnete

Elektrostatische Abstoßung und magnetische Anziehung werden dann zusammenwirken, um den Zusammenhalt der Atome in Molekülen zu regeln. Diese

[1]) Lewis, vgl. S 117, 136; Wyckoff, vgl. S 135. – [2]) Beckenkamp, vgl. S 223 – [3]) Pr. Roy. Soc. A 98, 264 (1921). – [4]) Phil. Mag. (6) 49, 354, 900 (1925) – [5]) Phil Mag. (6) 45, 317 (1923). – [6]) Vgl. auch Sommerfeld, Atombau und Spektr. 145.

Auffassung der Valenz bewahrt sich gut bei Betrachtung stereochemischer Probleme und gibt den Gedanken LANGMUIRS einen genaueren physikalischen Ausdruck, worauf hier aber nicht näher eingegangen werden kann. Wie sich jedoch die zweifellos bestehenden Übergange zwischen Kovalenz- und Elektrovalenzverbindungen erklären lassen sollen, wenn die Kovalenz ausschließlich auf Rechnung der magnetischen, die Elektrovalenz aber auf Rechnung der elektrostatischen Kräfte entstehen soll, läßt sich nach S. H. C. BRIGGS[1]) bisher noch nicht übersehen.

Besonders hat PRINCIPAL A. P LAURIE[2]) eine Valenztheorie auf **magnetischer Grundlage** entwickelt. Er denkt sich die Elektronen um den Kern derart angeordnet, daß dieselben daselbst in winzigen Kreisen rotieren, Kreisen, die viel kleiner sind als der Durchmesser des Atoms. Die Rotationsebene der Elektronen steht senkrecht auf der durch Kern und Elektronen gelegten Ebene. Die Lage jedes Elektrons (Magnetons) kann auch durch eine kurze Kraftlinie wiedergegeben werden, die jeweilen einen Nord- und einen Südpol besitzt. Metallische und nichtmetallische Elemente unterscheiden sich nun dadurch, daß die Anordnung der Nord- und Südpole bei ihnen in verschiedener Richtung erfolgt ist. Es hat dies zur Folge, daß bei Vereinigung zweier gleichartiger Atome (Nichtmetallmolekül) die Elektronenumstellung im Sinne von Fig. 99, bei ungleichartigen aber (Verbindung von Metall mit Nichtmetall) im Sinne von Fig 100 erfolgt:



Fig. 99. Magnetische Valenz zwischen zwei Nichtmetallatomen

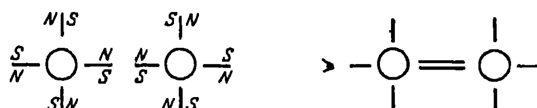


Fig. 100 Magnetische Valenz zwischen einem Metall- und einem Nichtmetallatom

Es ist dann weiter wahrscheinlich, daß sich die Pole der aufeinanderfolgenden Magnetonenschalen eines Atoms in entgegengesetzter Richtung befinden, so daß z B. Natrium- und Chlorion (in Aufsicht, also nur mit den von einer Seite her sichtbaren Elektronen) folgendes Bild ergeben:

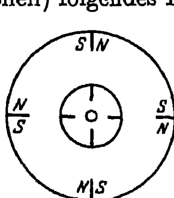


Fig 101 a. Na-Ion nach LAURIE

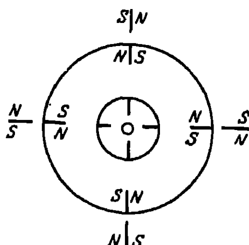


Fig 101 b. Cl-Ion nach LAURIE

[1]) Phil Mag. (6) 47, 702 (1924). – [2]) Trans. Roy. Soc. Edinbourgh 43, Teil I; Trans Faraday Soc 20, 1 (1924)

Nach den Ausführungen LAURIES leiten diese Vorstellungen für Verbindungen zwischen Nichtmetallen zu einer Magnetonenanordnung, die, gemäß der LANGMUIRschen Theorie, gemeinsame Magnetonenpaare zwischen zwei Atomen besitzt. In der salzartigen Verbindung aber verkoppeln sich die durch Magnetonenübergang entstandenen äußeren Schalen der Nichtmetallatome mit den inneren Schalen der Metallatome, was einen Unterschied gegen die LANGMUIRsche Auffassung darstellt.

Auch für Verbindungen höherer Ordnung versucht PRINZIPAL A. P. LAURIE[1]) auf Grund seiner magnetischen Theorie der Verbindungsbildung magnetische Modelle aufzustellen. Indem er wieder unter Magnetonen Elektronen versteht, die sich in kleinsten Kreisen bewegen und von deren Bahnen daher ein magnetisches Feld ausgeht, gibt er u. a. in Fig. 102 ein Bild des trimeren Wassermoleküls, $(H_2O)_3$, das in der Aufsicht wie folgt aussieht:

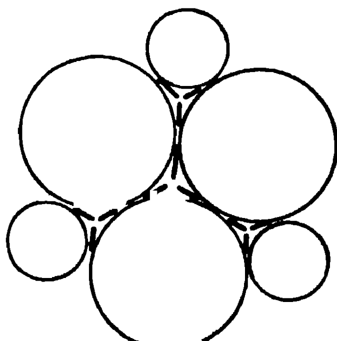


Fig. 102. Das $(H_2O)_3$-Molekül mit Magnetonenkettung

Die großen Kreise stellen die Sauerstoffatome dar, deren jedes sechs Magnetonen tragt, von denen in der Aufsicht drei sichtbar werden. Die kleinen Kreise sind die Wasserstoffatome, von denen in der Aufsicht nur die Hälfte sichtbar ist. Die zwischen die Atome eingebetteten Striche stellen die Magnetonen dar, von denen hier ebenfalls nur ein Teil sichtbar wird. Fig. 103 bzw. 104 sind Bilder, wie sie sich aus der Magnetonenwirkung ergeben, wenn ein Ion, das drei bzw. vier Magnetonen für die Wasserbindung verfügbar hat, drei bzw. vier Moleküle Wasser kettet. (Das Ion stellt jeweilen den inneren Kreis dar)

Wie diese Bilder zustande kommen, kann in Kürze nicht erklärt werden. Zwischen der BOHRschen Auffassung des Atoms und der von LANGMUIR läßt sich auf Grund der Magnetonentheorie eine Beziehung aufstellen Die Heranziehung der magnetischen Kräfte durch LAURIE ist, wie A. W. PORTER[2]) hervorhebt, zweifellos begrüßenswert, da die alleinige Wirksamkeit der elektrostatischen Kräfte im BOHRschen Modell Unklarheiten läßt Die Frage, ob es nicht notwendig ist, beide Energiearten zur Erklarung der Verbindungsbildung heranzuziehen und welche Rolle jeder einzelnen derselben dabei zukommt, erfordert aber noch weitere Behandlung

[1]) Trans Faraday Soc 20, 4 (1924) — [2]) Trans. Faraday Soc 20, 11 (1924).

Auch die Erscheinungen des Dia- und Paramagnetismus der Verbindungen sprechen dafür, daß der Magnetismus bei den bindenden Eigenschaften der Atome eine Rolle spielt. Es würde zugunsten einer magnetischen Valenztheorie sprechen[1]), wenn eine Substanz mit gerader Summe der Ordnungszahlen ihrer Atome diamagnetisch, eine solche mit ungerader Summe aber paramagnetisch ist. Dieser Schluß läßt sich auch aus den unten wiedergegebenen Bemerkungen SOMMERFELDS ziehen. In der Tat sind die Verbindungen Cu_2O, CuCl, CuBr, Bi_2O_3, PbO, PbO_2, SnO und SnO_2, welche eine ungerade Ordnungszahlsumme enthalten, diamagnetisch, während CuO, $CuCl_2$, $CuBr_2$ und BiO_2, deren Ordnungszahlsumme gerade ist, paramagnetisch sind. Die magnetische Theorie wäre also gerechtfertigt. Jedoch sind MnO (ungerade) und Mn_2O_3 (gerade) beide paramagnetisch; ferner sind CoO, Co_2O_3, AgO und Ag_2O der Regel entgegengesetzt.

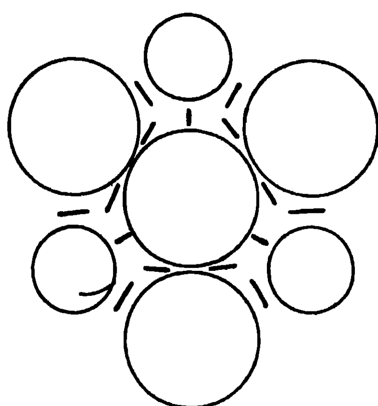


Fig. 103. Magnetonenkettung zwischen einem Ion und drei Wassermolekülen

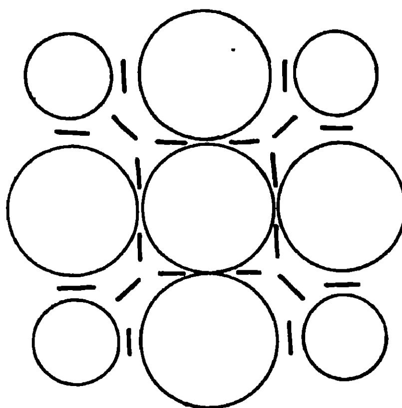


Fig. 104 Magnetonenkettung zwischen einem Ion und vier Wassermolekülen

Die Tatsache, daß in den Verbindungen die Elektronen fast stets paarweise auftreten und daß Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Elektronen zu den großen Seltenheiten gehören, sollte nach GILBERT N. LEWIS[2]) mit magnetischen Verhältnissen in Zusammenhang gebracht werden. Schon SOMMERFELD hat den innigen Zusammenhang zwischen dem Magnetismus und dem paarweisen Auftreten der Elektronen hervorgehoben. Bei ungerader Elektronenzahl ist stets ein magnetisches Moment vorhanden, während ein solches bei gerader Elektronenzahl meist fehlt, wenn das Molekül nicht etwa eine Doppelbindung enthält oder bei gewissen Elementen aus den langen Perioden. Berücksichtigt man diese Ausnahmen nicht, so liegt die Sache so, daß ein Elektron ein magnetisches Feld verursacht, zwei aber nicht; drei geben wieder ein solches Feld, vier aber nicht; fünf verursachen wieder das Feld, usw. Es scheint daher, daß zwei Elektronenbezirke, deren jeder ein Magnetfeld darstellt, sich so miteinander vereinigen, daß das Feld unmagnetisch wird und man gelangt so direkt zu einer magnetochemischen

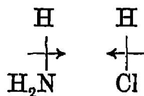
[1]) E H WILLIAMS, Phys. Rev. (2) 28, 167 (1926). – [2]) Trans. Faraday Soc. 19, 453 (1923).

Theorie; chemische Ungesattigtheit geht Hand in Hand mit magnetischer Ungesättigtheit, derart, daß jeder Einfluß, der die Ungesattigtheit (Residualaffinität) vermehrt, auch den paramagnetischen Charakter vermehrt Es soll damit nicht gesagt sein, daß die Vereinigung zweier Elektronenfelder nur auf magnetischer Basis erfolgt, die elektromagnetische Theorie wurde hiermit nicht im Einklang stehen. Aber auf den Parallelismus zwischen magnetischen und Valenzeigenschaften muß nachdrücklich hingewiesen werden. Die Neutralisation dieser Elementarmagneten ist nach LEWIS am vollständigsten, wenn die Paare symmetrisch um das Atom gruppiert sind, indem sie die Ecken eines Tedraeders bilden

§ 92. Weiteres über elektrodynamische Einflüsse auf die Valenz. Berücksichtigt man die Bewegung der elektrisch ausgezeichneten Punkte im Atom oder sogar diejenige mehrerer Atome gegeneinander, so fallen unbedingt die durch sie entstehenden elektrodynamischen Einflüsse in Betracht Daher erklart J BOESEKEN[1]) die Polarität der Atome überhaupt durch eine entgegengesetzte Bewegung derselben. Es entsteht so eine Art elektrischer Induktion, indem die Atome gleichartiger Bewegung sich abstoßen, die andern sich anziehen[2])

Den Versuch einer elektrodynamischen Deutung der Nebenvalenz macht auch F. HOCHEDER[3]). Zwei parallele, in gleicher Richtung vom Strom durchflossene Leiter, z. B Drähte, ziehen sich an. Sollte in Molekülen mit elektrischen Verschiebungen (Schwingungen) zu rechnen sein, welche einem Stromverlauf in bestimmter Richtung entsprechen (was ja z. B. für das BOHRsche Wasserstoffmolekül annehmbar erscheint), so müssen auch zwei Moleküle eine dauernde Anziehung aufeinander ausüben, wenn die beiden Ströme zu jeder Zeit gleiche Richtung haben, wenn also die Periode der Schwingungen in beiden Komponenten die gleiche ist. Die Anziehung von Molekül zu Molekül wäre dann auf ein Resonanzproblem zurückgeführt. Schon mäßige Änderung in der Natur der einen Komponente könnte dabei die Resonanz stören, also die Anziehung unmöglich machen; immerhin ist es möglich, daß nicht volle Resonanz erforderlich ist und daß auch etwas verschiedene periodische Schwingungen infolge einer gegenseitigen Einwirkung Veranlassung zur Anziehung geben, ebenso wie auch Gleichheit von Oberschwingungen dabei eine Rolle spielen könnte.

Es wird also die Hypothese vertreten, daß eine chemische Bindung auf eine zweite an sich schon eine Anziehung ausübt, wenn die Bindungen parallel stehen und eine gewisse Resonanz mitspricht. Es ist in diesem Sinne das Ammoniumchlorid als

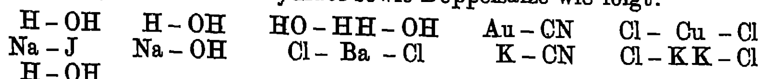


[1]) Akad. Amsterdam Versl. 1912, 1066, Rec. Trav. chim. 31, 76 (1912)

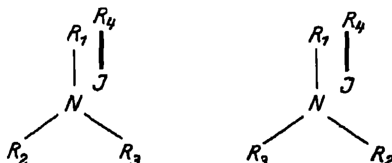
[2]) Die beim fünfwertigen Phosphor oder Stickstoff auftretenden chemischen Erscheinungen erklart BOESEKEN durch die Unmöglichkeit, daß sich funf Atome gleichartig um ein sechstes herumlagern können. Eines muß gegenuber den andern eine andersartige Stellung einnehmen und wird z. B beim Stickstoff leicht in Ionenform abspaltbar sein Wir haben hier also bereits eine Valenztheorie auf Grund der Voraussetzung der direkten Beruhrung der sich verbindenden Atome

[3]) Z phys. Ch. 94, 129 (1920).

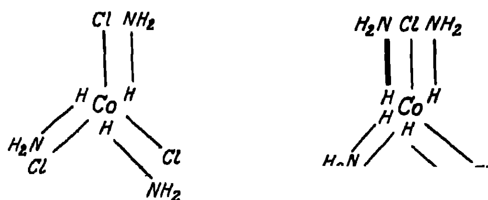
zu formulieren, und einfache Hydrate sowie Doppelsalze wie folgt:



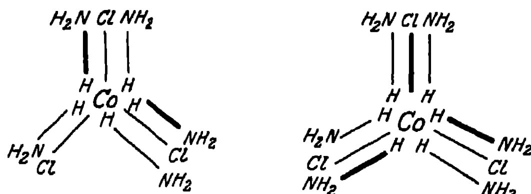
Die Asymmetrie eines Moleküls wie NR_4J könnte dadurch zustande kommen, daß im Sinne der beiden Formen



$NR_1R_2R_3$ als in einer Ebene liegend gedacht wird, dagegen JR_4 in einer anderen, und daß R_3 und R_2 ihre Plätze tauschen. Allerdings sollten dann mehr Isomere, als bis jetzt beobachtet, auftreten. – Interessant ist die Auffassung der Reihe



I. $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ 1



III. $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ IV. $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

Darin liegen die Atome der $CoCl_3$-Moleküle in einer Ebene, diejenigen dreier $H-NH_2$-Moleküle in einer anderen, oberhalb der ersten befindlichen, und diejenigen der restlichen $H-NH_2$ Moleküle in einer dritten, unterhalb der ersten befindlichen Dissoziationsfähigkeit eines Cl-Atoms tritt nicht durch Austritt in eine entferntere Zone ein, sondern dadurch, daß es in beiden Ebenen von den NH_2-Resten umgeben wird Es sei bemerkt, daß sich auch für die Spiegelbildisomerie der WERNERschen Komplexe ausreichende Deutung finden läßt, aber dennoch scheint die Hypothese mit dem experimentellen Material nicht stets in Einklang zu stehen[1]), da sie öfters mehr Isomere erfordert als bekannt, und da ja auch die Analyse der Kristalle durch Röntgenstrahlen dafür spricht, daß sich Halogenatome wirklich in einer vom Kern entfernteren Sphäre befinden als die Neutralteile. Immerhin mag HOCHEDERS Hypothese für Lösungen bei der Solvatbildung vielleicht ihre Bedeutung haben.

§ 93. **Abstoßende Valenz.** Haben wir bisher die Valenz stets mit dem Begriff der Atomverkettung verbunden, so muß zum Schluß noch erwähnt werden, daß

[1]) NEUSSER, Z phys Ch 95, 438 (1920).

vielleicht auch die abstoßenden Kräfte, die zwischen Einzelpartikeln im Gaszustande herrschen, valenzartiger Natur sind. W. NERNST[1]) hat darauf hingewiesen, daß bei den „entarteten Gasen", d. h. bei denjenigen, die infolge starker Temperaturerniedrigung einen Zustand erlangt haben, in welchem der bei konstantem Volumen gemessene Druck von der Temperatur unabhängig wird, eine Berechnungsmöglichkeit der Abstoßung gegeben ist. Hierzu muß man aber die Annahme machen, daß die Abstoßung auf benachbarte Moleküle beschränkt ist, ähnlich wie man es für die Anziehung durch chemische Kräfte seit langem gewohnt ist. Die Abstoßung ist immer in der Verbindungslinie zweier benachbarter Moleküle wirksam, so daß bei der bekannten Annahme der Lagerung der Einzelpartikeln in Würfelecken, die hier auch für komprimierte Gase gemacht wird, von jedem Molekül sechs Kraftstrahlen ausgehen, die die Funktion abstoßender Valenzen haben Diese valenzartigen Abstoßungskräfte sind der dritten Potenz der Entfernung und der Masse der betreffenden Molekülgattung umgekehrt proportional.

Später hat W. NERNST[2]) die Meinung ausgesprochen, daß bei der Valenzbetätigung die elektrostatischen Kräfte zwar von größter Wichtigkeit, jedoch nicht das allein Maßgebende sein können. Es treten vielmehr bestimmend die „Nullpunktsenergie", sowie Quantenbeziehungen hinzu, unter deren Wirkung Anziehungen wie Abstoßungen stattfinden können. Daß nämlich auch beim absoluten Nullpunkt dem Atom noch Energie innewohnt, folgt daraus, daß nach BOHR auch bei ihm die Elektronen mit ungeheurer Geschwindigkeit um den Kern kreisen. Unter Berücksichtigung dieser Nullpunktsenergie für die Valenzverhältnisse kann man ein Modell für das Wasserstoffmolekül aufstellen[3]), wie es durch die folgende Figur

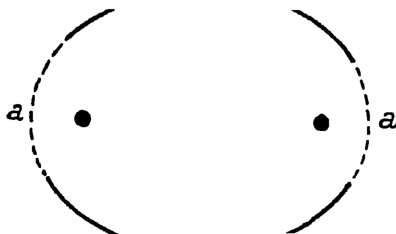


Fig. 105 Modell des Wasserstoffmolekuls nach PAULI

wiedergegeben wird, in der das Elektron den ausgezogenen Teil der Oberfläche eines Rotationsellipsoids umlauft, in dessen Brennpunkt die positiven Kerne stehen. In diesem Modell ist der Zusammenhalt zwischen den beiden Wasserstoffatomen nicht durch konstant wirkende, elektrostatische Kräfte gegeben, sondern er beruht sozusagen auf zeitweiligen elektrostatischen Stoßen, die die Kerne infolge der Nullpunktsbewegung des Elektrons erhalten. Es gibt Augenblicke, in denen das System ganz instabil ist, namlich diejenigen, in denen sich die Elektronen in der Nähe der Punkte a befinden. Zu diesen Zeiten müssen sich die beiden

[1]) Sitzungsber. Berl. Akad. 1919, 118. – [2]) Z. ang. Ch 36, 453 (1923) – [3]) W. PAULI jr, Ann. Phys. 68, 177 (1922).

Kerne durch ihre elektrostatische Abstoßung voneinander entfernen. Die Geschwindigkeit der Elektronen ist aber hier besonders groß und sie eilen schnell zu den ausgezogenen Teilen der Bahn, wo sich unter ihrer Wirkung die Kerne einander wieder nähern. Es besitzen also auch die Kerne eine gewisse Nullpunktsenergie, indem sie um Gleichgewichtslagen Schwingungen, wenn auch nur von sehr kleiner Amplitude, ausführen. Die Kerne besitzen also keine stets gleichartige Valenz gegeneinander, sondern werden bald einander genähert, bald entfernt Das Elektron spielt die Rolle eines Schaferhundes, der eine auseinanderstrebende Herde durch schnelles Umkreisen zusammentreibt. Anziehungs- und Abstoßungskräfte sind zwar vorhanden, aber für die chemische Valenz allein nicht maßgebend. Der Zusammenhalt der Atome findet gleichsam durch elektrostatische Hammerschläge statt, welche die leichten und daher ihren Platz sehr schnell wechselnden Elektronen auf die Kerne ausüben.

Diese Auffassung steht auch in guter Übereinstimmung mit der Auffassung der Valenz als gerichteter Kraft. Dadurch, daß die Nullpunktsenergie das Elektron zu sehr absonderlichen Bahnen zwingt, entsteht als Resultante die gerichtete Kraft, die genau so wirkt, wie man sich die verbindungsbildende Kraft von jeher vorgestellt hat. In der obigen Figur liegen die Verhältnisse nahezu so, als ob zwischen den beiden Wasserstoffkernen eine kontinuierliche Richtkraft bestände, die sie in einem bestimmten Abstand voneinander hält

§ 94. Realität der Valenz. Der Valenzbegriff steht auf den Schultern der Atomhypothese. Diese wieder ist in engstem Zusammenhang mit dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen. F Wald[1]) hat nun gezeigt, daß die stöchiometrischen Gesetze auch ohne die Atomhypothese verständlich sind und dem Valenzbegriff wird natürlich die Grundlage entzogen, wenn die Existenz der Atome nicht anerkannt wird. Aber wir haben zur Zeit weniger als je Veranlassung, an der Richtigkeit der Atomhypothese zu zweifeln, dürfen wir die Existenz der Atome doch kaum mehr als hypothetisch bezeichnen. Die logisch wohl einwandfreien Ausführungen Walds verlieren dadurch ihre Bedeutung

Vierzehntes Kapitel

Physikalische Eigenschaften und Valenz

Die Beziehungen der Valenz zu den physikalischen Eigenschaften der Körper in einigermaßen erschöpfendem Umfange darzulegen, ist unmöglich und nicht beabsichtigt. Der Einfluß der Valenz auf die Eigenschaften der Körper ist derart groß und umfassend, daß ihre Gesamtdarstellung diejenige eines großen Teiles der Chemie, von einem besonderen Standpunkt aus gesehen, wäre. Bedenkt man z. B , wie das periodische System der Elemente von deren Valenzeigenschaften beherrscht wird und wie es andererseits den Gang der physikalischen

[1]) Z phys. Ch. **19**, 607 (1896); **22**, 253 (1897), **23**, 78 (1897), **25**, 315, 633 (1897), Ch Ztg **30**, 963, 978 (1906). Diskussion hierüber. Kuhn, Ch Ztg. **31**, 688, 769 (1907); **32**, 55, 767 (1908); Wald, Ch. Ztg **32**, 299, 1249 (1908); Z phys. Ch **63**, 307 (1908).

Eigenschaften widerspiegelt, so sieht man, welchen Raum man allein den periodisch-physikalischen Eigenschaften überlassen müßte, wenn man eine Ausdehnung der Valenzlehre nach dieser Richtung hin vornehmen wollte.

Zweck der folgenden Seiten ist vielmehr eine Art Ergänzung des Vorhergehenden durch physikalische Paradigmata. Die meisten derselben sind experimentelle Belege für Theorien, die im Vorigen entwickelt wurden Einige andere geben eine Auswahl besonders bemerkenswerter Beziehungen zwischen Valenz und physikalischen Eigenschaften, die nicht ganz übergangen werden sollten Daß dabei eine gewisse Willkur herrscht, ist unbestreitbar, doch wurde die Auswahl so getroffen, daß eine Anregung für theoretisches Folgern aus den gewählten Dingen leicht erfolgen durfte.

§ 95. Optische Eigenschaften und Valenz. Valenz und Farbe. Die K-Röntgenabsorptionsspektra können in gewissen Fällen benutzt werden, um die Valenzstufe eines Elementes in einer Verbindung festzustellen[1]). Diese Spektra enthalten Absorptionskanten, die um so harter sind, d. h. um so kurzwelligerer Strahlung angehoren, je stärker die betreffenden Nichtmetalle, die sie ausstrahlen, von ihren Verbindungskomponenten deformiert werden. Nach Überlegungen verschiedener Forscher, z B von FAJANS und JOOS, wachst nun die Deformation besonders stark bei steigender Valenz des Nichtmetalls, so daß sich sprunghafte Änderungen in den Kantenlagen ergeben, wenn das Element von einem Valenzzustand in den anderen ubergeht Da die Valenz nicht einzig die Deformation beeinflußt, so kann man nicht sagen, daß Elemente in Verbindungen gleichbleibender Valenz stets dieselbe oder fast dieselbe Kante zeigen. Auch hier kann sich je nach Art der Bindung (homöo- oder heteropolar) die Kantenlage ziemlich weitgehend ändern. Aber umgekehrt wird sich die Kantenlage ändern müssen, wenn unter sonst ähnlichen Verhältnissen die Wertigkeit des Nichtmetalls sich ändert, z B. für Schwefel zwischen Sulfiden und Sulfaten.

Durch Studium dieser Kanten konnte O STELLING z. B ermitteln, daß der Phosphor in den Phosphiten fünfwertig, der Schwefel in den neutralen Sulfiten sechswertig ist, dagegen in den Pyrosulfiten vierwertig.

In einigen Fallen rücken die hier besprochenen, die Wellenlange des absorbierten Lichtes bestimmenden Faktoren die Erscheinungen in das Gebiet der sichtbaren Strahlen Das ist der Fall bei den Elementen der seltenen Erden und beim Uran[2]). Hier sind es wahrscheinlich die inneren, defekten Elektronenschalen des Atoms, die das Auftreten fast linienartiger Banden im Absorptionsspektrum hervorrufen. Je näher nun die Elektronenschalen des Atoms einander stehen, um so kürzer werden die Elektronensprünge innerhalb desselben, um so kürzer also auch die absorbierten Wellenlängen Gibt das Element in einem Falle mehr Elektronen ab als in einem andern, d h steigt seine Wertigkeit, so werden die übrigen von der gleichbleibenden Kernladung stärker angezogen, die Schalenentfernungen werden kurzer, das Spektrum also kurzwelliger. In der Tat liegen beim vierwertigen Uran die Absorptionsbanden mehr nach dem roten Spektralende hin, als beim sechswertigen.

[1]) LINDH, Dissert Lund 1923; OTTO STELLING, Dissert Lund 1927, Z phys Ch. 117, 175, 194 (1925) — [2]) F. EPHRAIM, Ber 61, 65ff (1928)

Auch die kovalente Bindung macht sich, gegenuber der elektrovalenten, in einer Rotverschiebung des Absorptionsspektrums bei seltenen Erden bemerkbar. In der elektrovalenten Bindung hat ja das Metallatom Elektronen abgegeben, in der kovalenten jedoch nicht. Daher ist die Anziehung der Elektronen bei elektrovalenter Bindung größer als bei kovalenter.

Auch bei Elementen, deren Färbung nicht auf Schwingungen der Innenelektronen, sondern auf solche der Valenzelektronen zurückzuführen ist, machen sich vielleicht diese Verhältnisse bemerkbar. K. FAJANS hat bekanntlich in interessanter Weise versucht, die Farbänderungen mit der Deformation der Atome in Zusammenhang zu bringen, und daß die Deformation bei Valenzwechsel eine besonders große Rolle spielt, ist ja ohne weiteres klar. Auf diese sehr interessanten Dinge hier näher einzugehen, würde leider zu weit führen. Ältere Untersuchungen, welche den Farbwechsel und den Wertigkeitswechsel als Parallelerscheinungen betrachten, vgl. M. SCHUTZE[1]). Hier wurde besonderer Wert darauf gelegt, daß Verbindungen ähnlichen chemischen Baues auch ähnliche Farben besitzen. Wenn sich auch gewisse Regeln bezüglich der Farbänderung mit der Wertigkeit ergeben, so sind diese doch recht unzuverlässig.

Den Gang der Farbänderung bei Wechsel der Valenz suchten auch W. JAESCHKE und J. MEYER[2]) zu ergründen, indem sie die Absorptionsspektra von Lösungen verschieden hoch oxydierter Manganverbindungen miteinander verglichen. Sie fanden eine nicht unbeträchtliche Ähnlichkeit der Spektra bei allen Oxydationsstufen; unabhängig von der Valenz treten überall drei Banden auf, von denen die starkste, allen gemeinschaftliche, im Rot liegt. Lage und Ausdehnung der mittleren Bande wechselt mit der Valenz in mäßigen Grenzen, und zwar scheint diese Bande mit Zunahme der Wertigkeit gegen das rote Ende hin vorzurücken, was mit der oben gegebenen Farbtheorie in Einklang stünde. Das violette Ende des Spektrums ist gegen den Wechsel der Valenz am empfindlichsten. Ob und wieweit sich diese Erfahrungen auch auf andere als Mangansalze übertragen lassen, ist noch nicht ersichtlich.

Das Auftreten von Farbe bei den Ionen eines Elementes ist mehrfach als davon abhängig angesehen worden, daß dieses Element überhaupt in verschiedenen Wertigkeitsstufen auftreten könne. Metalle, deren Ionen nur eine Wertigkeit besitzen, ergeben Salze, deren Lösung für Licht von Wellenlänge $\lambda > 2350$ in 10 mm dicker Schicht völlig durchlässig ist. Besitzt das Metall aber verschiedene Wertigkeitsstufen, so absorbiert die Lösung[3]).

Dies steht in Einklang mit der Ansicht von R. LADENBURG[4]), der darauf aufmerksam macht, daß Farbigkeit bei anorganischen Verbindungen stets dort auftritt, wo nach seiner Theorie (vgl. S. 212) die Bildung einer sogenannten Zwischenschale von Valenzelektronen anzunehmen ist und er halt das Überspringen der Valenzelektronen von der Zwischen- auf die Außenschale bzw. umgekehrt für die Ursache der Farbigkeit Ähnlich zeigt auch R. NORRISH[5]), daß bei den Elemen-

[1]) Z phys Ch 9, 132 (1892) – [2]) Z phys Ch 83, 281 (1913). – [3]) C. REGINALD CRYMBLE, J chem. Soc 101, 266 (1912) – [4]) Naturw 8, 5 (1920); Z. Elektroch 26, 269 (1920) – [5]) Chem N. 124, 16 (1922)

ten mit farbigen Ionen, die bekanntlich aufeinanderfolgende Atomnummern haben, z. B. bei Zugrundelegung einer Außenschale von stets drei Valenzelektronen eine innere Hilfsschale angenommen werden kann, die sich allmahlich auf acht Elektronen komplettiert:

	$Ti^{\cdots}$	$V^{\cdots}$	$Cr^{\cdots}$	$Mn^{\cdots}$	$Fe^{\cdots}$	$Co^{\cdots}$	$Ni^{\cdots}$
Gesamte Außenelektronen	4	5	6	7	8	9	10
Elektronen auf der Hilfsschale .	1	2	3	4	5	6	7

Ist die Hilfsschale komplett, so werden nunmehr die Verbindungen farblos.

Ähnliche Beziehungen zwischen *Valenz* und *Farbe* der Verbindungen findet Russel v Bichovsky[1]) auf Grund von Überlegungen, die ebenfalls von der Elektronentheorie der Valenz ausgehen Er nimmt an, daß die Farbe durch Schwingungen der *Valenzelektronen* hervorgerufen wird, und daß diese Schwingungen um so intensiver sind, je instabiler das Gebaude der Valenzelektronen ist, am wenigsten intensiv also, wenn die bekannte Achterschale dieser Elektronen vorliegt, intensiver, wenn nur eine Schale von 6, 4 oder 2 Elektronen vorhanden ist, und am intensivsten, wenn eine *ungerade* Elektronenzahl besteht Diese Hypothese steht mit den Tatsachen in gutem Einklang. Die Elemente bilden nämlich in denjenigen Oxydationsstufen farblose Verbindungen, in welchen sie eine Valenz entsprechend ihrer Gruppennummer aufweisen. So sind die Cuproverbindungen farblos, die Cuprisalze gefärbt. Lehrreich ist ferner die Farblosigkeit der Verbindungen des vierwertigen Titans, sechswertigen Molybdäns und Wolframs usw. Einzige Ausnahme bildet das sechswertige Chrom, für Mangan wird Stellung in der achten Gruppe angenommen. Farblos sind auch oft noch die Verbindungen, in denen die Wertigkeit des Elementes durch Fehlen von *zwei* Elektronen bedingt wird, niemals farblos aber diejenigen, bei denen eine *ungerade* Zahl von Elektronen ausgetreten ist. So sind die Verbindungen des fünf- und dreiwertigen Antimons farblos, die des vierwertigen schwarzbraun. Die Farbe rückt mit zunehmender Instabilitat des Elektronengebäudes immer mehr zum langwelligen Teil des Spektrums hin, wie v. Bichovsky durch eine ausführliche Tabelle belegt, und dies steht ja mit der oben entwickelten Kontraktionshypothese in Einklang. — Sind in *Verbindungen* zweier Elemente *beide* Komponenten von großer Elektronenstabilität, so ist die Substanz gleichfalls farblos (Na:C̈l:); ist *eine* Komponente sehr stabil, die andere labil, so hat die Verbindung die Farbe der labilen Komponente (:C̈l:Ċu:C̈l:); sind schließlich beide Elektronengebäude labil, so ist die Farbe nicht additiv, sondern eine Folge der gegenseitigen Beeinflussung der Atome. Die Oxyde und Sulfide aller derjenigen Elemente, mit sehr wenigen Ausnahmen, sind farblos, deren Valenz nicht zu wechseln vermag. Bezüglich der Belege für obige Satze muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden; obwohl sich sicherlich mehr Ausnahmen werden feststellen lassen, als darin angegeben, sind doch die Fälle, in denen die Regeln zutreffen, zahlreich. Eine Fortführung dieser Theorie vgl J Langmuir[2]).

Untersuchungen über die *Dispersion des Lichtes* führten P. Drude zu den wichtigen Folgerungen, die eine Grundlage der Elektronentheorie der Valenz geworden sind (vgl. S 84). Eine Beziehung zwischen der *Dispersion* und der *Zahl*

[1]) J. Am Soc. 40, 500 (1918) — [2]) J. Am Soc. 41, 878 (1919).

der Valenzen im Molekül fand er nämlich[1]) unter der Voraussetzung, daß in den Verbindungen die Summe der Valenzen (v) gleich der Zahl derjenigen Elektronen (p) ist, welche die ultravioletten Schwingungen hervorrufen. Auf die theoretische Bedeutung dieser Annahme ist bereits S. 84 hingewiesen worden. Bezeichnet man mit e die Ladung und mit m die (scheinbare) Masse der Elektronen, so ist der aus der Dispersion und der aus den Eigenschaften der Kathodenstrahlen ermittelte Ausdruck $\frac{e}{m}$ sehr ähnlich, ersterer beträgt nämlich $1{,}86 \cdot 10^7$, aus der Dispersion erhält man den Wert 1,55 bis $1{,}75 \cdot 10^7$. Es erweist sich nun für Methanderivate der Ausdruck $p \times e/m.v$ als annähernd konstant (1,1 bis $1{,}2 \cdot 10^7$).

	$p \times e/m \cdot v$		$p \times e/m.v$		$p \times e/m\ v$
$CH_3.OH$	$1{,}26\ 10^7$	$CH_3\ COOH$	$1{,}12.10^7$	$C_2H_5.COOC_3H_7$	$1{,}17.10^7$
$C_2H_5.OH$	1,18	$C_2H_5.COOH$	1,14	$CH_3.COOC_4H_9$	1,14
$C_3H_7.OH$	1,22	$C_3H_7.COOH$, norm	1,11	$C_2H_5.COOC_4H_9$	1,13
$C_3H_7\ OH$, iso	1,22	$C_4H_9.COOH$, iso	1,07	$CH_3\ CO.CH_3$	1,06
$C_4H_9.OH$	1,25	$H.COOC_2H_5$	1,14	$CH_3.CO.C_2H_5$	1,11
$C_5H_{11}\ OH$, iso I	1,14	$CH_3\ COOCH_3$	1,17	$(C_2H_5)_2.O$	1,16
$C_5H_{11}.OH$, iso II	1,19	$CH_3.COOC_2H_5$	1,16	Acetal	1,13
$C_3H_5(OH)_3$	1,23	$CH_3.COOC_3H_7$	1,15	$CH_3.CHO$	1,08
$H.COOH$	1,07				

Bei Benzolderivaten ist dagegen der Wert für $p \times v/m.v$ erheblich kleiner, was DRUDE darauf zurückführt, daß in ihnen die Beweglichkeit einiger Elektronen stärker zurückgeht als diejenige anderer, indem sie eine kürzere Eigenperiode erhalten; die Beweglichkeit der Elektronen erhält eine stärkere relative Verschiedenheit:

	$p \times e/m\ v$		$p \times e/m:v$		$p \times e/m\ v$
C_6H_6	$0{,}60\ 10^7$	$C_6H_3.(CH_3)_3$	$0{,}67.10^7$	$C_{10}H_8$	$0{,}47.10^7$
$C_6H_5\ CH_3$	0,62	$C_6H_5\ OH$	0,58	C_6H_5Cl	0,72
$C_6H_4\ (CH_3)_2$	0,63	$C_6H_5\ NH_2$	0,48	C_6H_5J	0,73

Dagegen ist bei den Halogenderivaten der Ausdruck $p \times e/m\ v$ erheblich größer als bei den halogenfreien Verbindungen:

	$p \times e/m\ v$		$p \times e/m:v$		$p \times e/m\ v$
$CHBr_3$	$2{,}72.10^7$	$CCl_3\ CO.H$	$2{,}02\ 10^7$	C_3H_7Br, norm.	$1{,}24.10^7$
$CHCl_3$	2,98	CH_2J_2	2,01	C_3H_7Cl, norm.	1,35
CCl_4	3,64	C_3H_7J, norm	1,09	C_2HBr_3	1,97

Eine Berechnung der Zahl der freien Elektronen aus der Dispersion, also nach DRUDE auch der Zahl der Valenzen, ist demnach nur bei einfachen organischen Verbindungen ohne weiteres möglich. Bei anorganischen Verbindungen versagt die Konstanz des Ausdruckes $p \times e/m.v$ vollkommen.

Hier hat jedoch L. NATANSON[2]) eine Beziehung gefunden, welche die DRUDEschen Ergebnisse ergänzt. Es ergibt sich aus hier nicht wiederzugebenden Annah-

[1]) Ann Phys (4) 14, 677 (1904) — [2]) Z phys. Ch. 61, 321 (1908)

men für die Dispersion eines homogenen Körpers die Gleichung

$$\left(D - \frac{\Delta}{\lambda^2}\right)(\nu - 1) = \frac{8}{2},$$

in welcher λ die Wellenlängen, ν die Brechungsindizes und D und Δ zwei Konstanten bedeuten. Nimmt man nun die Zahl der „Dispersionselektronen“, d. h. jener Elektronen, welche in einem gegebenen Spektralgebiet hauptsächlich das Brechungsvermögen des Mediums beeinflussen, in einem Molekul gleich a, so soll $a \cdot \Delta$ für alle Substanzen den gleichen Wert haben. Auch für NATANSON ergibt sich die Zahl der Dispersionselektronen gleich derjenigen der Valenzelektronen v, also der „Bindungen“, und so muß auch $v \cdot \Delta$ fur alle Substanzen identisch werden. Dies trifft leidlich gut zu:

	H_2	O_2	Luft	CO	CO_2	NH_3	CS_2	SO_2
$v \cdot \Delta$:	15,89	15,25	16,55	14,75	17,00	17,82	17,76	$16,80 \cdot 10^{-7}$ qcm.

Im Mittel ergibt sich $v \cdot \Delta$ zu $16,3 \cdot 10^{-1}$. Man kann also unter Benutzung der Dispersion Rückschlüsse auf die Zahl der Valenzen machen. Bei N_2, N_2O und C_2N_2 versagt übrigens die Regel, die durch NATANSONS Daten allein noch nicht ausreichend begründet erscheint.

Fur die Dispersion an Metallen hat W. MEIER[1]) festgestellt, daß sich bei Berucksichtigung nur der freien Elektronen keine Beziehung zur Valenz ergibt, daß jedoch bei Hinzuzählung der gebundenen Elektronen Zahlen erhalten werden, die den Valenzzahlen nicht unähnlich sind. Die Zahl der so feststellbaren Elektronen liegt meistens zwischen dem hochsten und dem niedrigsten bekannten Valenzwert des Metalls. Sehr gut ist aber die Übereinstimmung nicht.

Über Refraktion und Valenz vgl. Volumen und Valenz, S. 343f.

Auch zwischen Valenz und Ladungsemission bei Lichtwirkung hat sich eine Beziehung ergeben. Unter dem Einfluß ultravioletten Lichtes geben negativ geladene Korper negative Ladungen ab. G.-A. DIMA[2]) konnte zeigen, daß, wenn man in dieser Hinsicht analoge Verbindungen gleichen Metalls, jedoch in verschiedenen Wertigkeitsstufen vergleicht, diejenige Verbindung das großere photoelektrische Vermögen besitzt, die die kleinere Valenz hat. Es emittieren z. B bei gleicher Behandlung mit ultraviolettem Licht

MnO	Mn_3O_4	Mn_2O_3	MnO_2	
400	240	176	37	(willkurliche) Einheiten

negativer Ladung. Eine Erklärung dieser Tatsache gibt DIMA dadurch, daß er bei Gegenwart großerer positiver Ladung eine erschwerte Abgabe von „Korpuskeln“ (Elektronen) annimmt. Man kann auch sagen, daß in den hoheren Valenzstufen die Metallatome überhaupt weniger Elektronen zur freien Verfügung haben, da sie dem Anion mehr derselben abgegeben haben.

§ 96. Elektrische Eigenschaften und Valenz. Deutliche Beziehungen zeigen sich zwischen Saurestärke, Leitfähigkeit und Valenz, von denen sich Zahlenwerte für die erstgenannten auf theoretischem, fur die letztgenannten bis jetzt uberwiegend auf empirischem Wege herleiten lassen. Daß die einbasischen Sauren und die einsaurigen Basen die starksten Elektrolyte darstellen, ist bekannt, ebenso, daß die hochwertigen Säuren und Basen nur schwaches Dissoziationsvermogen besitzen. Die Ursache dieser Erscheinungen kann in mancherlei Zusammenhange dar-

[1]) Ann. Phys. (4) 31, 1017 (1910). — [2]) C r 156, 1366 (1913), 157, 590 (1913)

gelegt werden. Indem er die elektrischen Erscheinungen in den Vordergrund schiebt, berechnet W. KOSSEL[1]) erfolgreich den Einfluß der Wertigkeit auf die Säure- bzw. Basisstarke von Hydroxylverbindungen auf Grund der gleichen Überlegungen über die Wirkung der elektrostatischen Anziehung der Bestandteile, wie sie S. 308 für die Berechnung der Koordinationszahl angegeben wurden, wie folgt: Es beträgt die Abtrennungsarbeit für OH'- bzw. H˙-Ionen unter der Annahme punktförmigen Wasserstoffions und kugelformiger anderer Ionen vom Radius 1, unter Berücksichtigung der nach dem Austritt erfolgenden Umordnung der Atome:

	I $R(OH)$	II $R(OH)_2$	III $R(OH)_3$	IV $R(OH)_4$	V $RO(OH)_3$	VI $RO_2(OH)_2$	VII $RO_3(OH)$
Abtrennung von OH' . .	0,67	0,87	1,07	1,16	1,55	1,91	2,25
Abtrennung von H˙ . . .	1,67	1,56	1,53	1,52	1,39	1,26	1,13

Die Abtrennungsarbeit von OH' fällt, die von H˙ steigt also mit steigender Ladung des die OH-Gruppe tragenden Elementes, wie stets beobachtet. Würde man übrigens die Größe des H˙-Ions nicht punktformig, sondern gleich der der anderen Atome annehmen, so müßte bereits im

KOH



eine gleiche Menge von H˙- wie OH'-Ionen auftreten. KOH würde neutral und das Hydroxyd eines zweiwertigen Metalls schon Säure sein. Ganz zutreffend sind die Berechnungen natürlich nicht, da die Atomvolumina nicht gleich sind und kleines Atomvolumen des positiven Elementes eine besonders starke Anziehung des negativen O bedingt. Ein kritischer Wert ist derjenige, bei dem die Trennung des Wassers in H˙ und OH' erfolgt; er liegt bei 1,50. Verbindungen mit großerer Tendenz zur H˙-Abspaltung sind Säuren, solche mit geringerer sind Basen.

Für den Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Valenz hat sich folgende empirische Regel ergeben: Die elektrische Leitfähigkeit von Salzen in verdünnter Lösung ändert sich bekanntlich mit zunehmender Verdünnung nicht fur alle Salze gleichartig. Diese Änderung ist vielmehr, wie OSTWALD sowie WALDEN[2]) fanden, von der Wertigkeit der Salzionen im Grenzfalle gemäß der Formel

$$\frac{d\mu}{dv} = n_1 \cdot n_2 \cdot C_v$$

abhangig, in der n_1 die Wertigkeit des Anions, n_2 die des Kations, C_v eine empirisch ermittelte Konstante, μ die aquivalente Leitfahigkeit und v die Verdunnung bedeutet. Für stark dissoziierte Stoffe wird die Gleichung bei einer gegebenen Verdunnung v in der Nahe des Grenzwertes zu

$$\mu_\infty - \mu_v = n_1 \cdot n_2 \cdot C_v .$$

Kennt man die Leitfähigkeit bei einer bekannten Verdünnung, so berechnet sich bei 25° nach BREDIG diejenige bei unendlicher Verdünnung unter Berück-

[1]) Ann Phys. (4) 49, 345 (1916) — [2]) Literatur vgl. bei BREDIG, Z phys. Chem. 13, 197 (1894)

sichtigung des Produktes der Wertigkeit der Einzelionen durch Addition der in der folgenden Tabelle gegebenen Zahlen zu der gemessenen. Die in Klammern befindlichen Zahlen sind unsicher:

Wertigkeit	Entfernung vom Grenzwerte					
$n_1 \cdot n_2$	d_{32}	d_{64}	d_{128}	d_{256}	d_{512}	d_{1024}
1	14	11	8	6	4	3
2	(25)	21	16	12	8	6
3	(37)	30	23	17	12	8
4	(52)	42	31	23	16	10
5	(62)	53	39	29	21	13
6	(71)	(60)	48	36	25	16

Dielektrizitäts-Konstante und Valenz. Einen Zusammenhang zwischen der Dielektrizitäts-Konstante und der Valenz glaubt, wenigstens für Gase, R. LANG[1]) gefunden zu haben. Bezeichnet man die Dielektrizitätskonstante mit K, so bildet $K-1$ die sog. Elektrisierungszahl. Es gilt nun der Satz, daß der Quotient aus Elektrisierungszahl und Summe der im Molekül enthaltenen Valenzen (s) nahezu konstant ist: $\frac{K-1}{s} \cdot 10^6 = 123$. LANG gibt folgende Tabelle:

	$(K-1) \cdot 10^6$	$\frac{K-1}{s} \cdot 10^6$		$(K-1) \cdot 10^6$	$\frac{K-1}{s} \cdot 10^6$
H_2	276	138	2 (CN)	1668	119
O_2	544	136	2. PH_3	1578	131
N_2	600	100	2. $COCl_2$	2318	145
CO	680	113	4. HCl	898	112
CO_2	898	112	2. SO_2	1330	111
NO	606	121	6. Cl_2	1544	129
N_2O	1006	126	3. H_2S	1288	107
CH_4	886	111	2. $(C_2H_5)_2O$	7440	133
C_2H_4	1356	113	10. $C_2H_5.Cl$	15520	111
HCN	902	113	10. $C_2H_5.Br$	15460	110

Die Abweichung beim Stickstoff vom Mittelwert erklärt LANG daraus, daß zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante atmosphärischer Stickstoff benutzt wurde, der Argon enthielt. Diejenige beim Wasserstoff soll daher ruhren, daß dieses Gas sich bei der stets benutzten Temperatur von 10° nicht in übereinstimmendem Zustand mit den anderen Gasen befindet. Die in der rechten Hälfte der Tabelle zusammengestellten Gase glaubt er in Molekulargruppen zusammengefaßt, deren Größe durch die vorgesetzte Zahl angedeutet wird. Wie er zu dieser Annahme kommt, ist aus seiner Abhandlung nicht ersichtlich, sie ist aber für die Berechnung gleichgultig, da sich ja auch die Zahl der Valenzen entsprechend vermehrt. Im ganzen wirken die von ihm angeführten Zahlen nicht sehr überzeugend.

Magnetische Eigenschaften und Valenz. Diamagnetismus zeigen nach R. LADENBURG[2]) die Verbindungen derjenigen Elemente, die nicht imstande sind, „Zwischenschalen" ihrer Valenzelektronen zu bilden, wenigstens keine „vollständigen", also dieselben, die keine Farbung besitzen, wie ja der Zusammenhang

[1]) Wied. Ann. (2) 56, 534 (1895). — [2]) Naturw. 8, 5 (1920), Z. Elektroch. 26, 267 (1920).

zwischen magnetischer Susceptibilität und Färbung schon lange bekannt ist. Weiteres über Zusammenhang zwischen Magnetismus und Valenz vgl. SAMUEL und MARKOWICZ, S. 220, WELO und BAUDISCH, S. 245, sowie S. 327.

Elektroendosmose und Valenz. Unter Elektroendosmose versteht man bekanntlich die Verschiebung einer Flüssigkeit in Kapillaren unter der Einwirkung des elektrischen Stromes, die durch diesen verursacht wird, weil Flüssigkeit und Wandung bei ihrer Berührung eine (entgegengesetzte) elektrische Ladung angenommen haben. Diese Ladung und daher die Verschiebbarkeit durch die angelegte Spannung ist von der Natur der Flüssigkeit und der Kapillare abhängig und speziell in wäßrigen Lösungen wird sie vor allem beeinflußt durch die Natur derjenigen Ionenart, die die entgegengesetzte Ladung hat wie die Diaphragmenwand. Da sich das Glas meist negativ auflädet, so sind es die Kationen der gelösten Salze, die die Größe der Verschiebbarkeit veranlassen. Während nun Lösungen mit Kationen gleicher Wertigkeit in gleicher Konzentration ungefähr gleiche Verschiebbarkeit besitzen, nimmt diese stark zu, wenn die Wertigkeit des Kations steigt[1]). Die Intensität der Elektroendosmose kann also zur Ermittlung der Wertigkeit verwendet werden, wie man aus folgender Figur

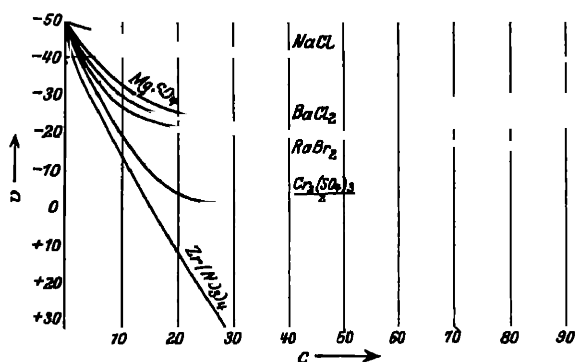


Fig. 106 Elektroendosmose und Valenz

ersieht, in der auf den Ordinaten die in einer Kapillare in der Zeiteinheit übergeführten Flüssigkeitsmengen, auf der Abszisse die Salzkonzentrationen in Mikromolen (millionstel Molen) abgetragen sind. Die Methode ist deshalb besonders wertvoll, weil von der millionstel normalen Lösung nur wenige Tropfen erforderlich sind. Sie bewährt sich daher besonders bei der Valenzbestimmung radioaktiver Stoffe.

Anhang Wertigkeit und Koagulation kolloider Lösungen. H. SCHULZE hat in den Jahren 1882–1886 festgestellt, daß die Fällbarkeit kolloider Lösungen durch Elektrolytzusatz stark von der Wertigkeit der Elektrolyt-Ionen abhängt, derart, daß z. B mehrwertige Ionen der Leichtmetallsalze nicht nur wesentlich stärker fällen als einwertige, sondern daß die Fällungswirkung erheblich schneller zunimmt als proportional der Wertigkeit.

1) FREUNDLICH und ELISSAFOFF, Phys. Z. 14, 1052 (1913).

Für diese Erscheinung wurden im wesentlichen drei verschiedene Erklärungen gegeben. W. WHETHAM[1]) versuchte auf Grund kinetischer Vorstellungen und mit Hilfe von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen eine Deutung zu geben; T. ROBERTSON[2]) dachte an eine chemische Reaktion zwischen Kolloid und Elektrolyt, welche der Flockung vorangeht und dem Massenwirkungsgesetz unterworfen ist, H. FREUNDLICH schließlich[3]) sieht als erste Stufe der Fällung eine Adsorption Jedenfalls entspricht FREUNDLICHS Theorie am besten den Beobachtungen, wenn auch ihre spezielle Durchführung, wie Wo. OSTWALD[4]) zeigt, nicht recht den Anforderungen der Tatsachen entspricht. Dieser kommt überhaupt zu der Schlußfolgerung, daß die SCHULZEsche Regel über den Einfluß der Wertigkeit auf das Fällungsvermögen der Elektrolyte nur eine grobe Überschlagsregel, nicht aber eine quantitativ faßbare Gesetzmäßigkeit ist. Die Wertigkeit als ausschlaggebender Faktor bei den Koagulationsvorgangen ist erheblich überschätzt worden, die Fällungswerte gleichwertiger Elektrolyte können weit auseinanderliegen und es können sogar zweiwertige Elektrolyte kleineren Fällungswert besitzen als einwertige, so daß mit einem stetigen Übergang der Fällungswerte der einzelnen Wertigkeitsklassen zu rechnen ist. „An Stelle der unstetigen Variablen der Wertigkeit muß in der Theorie der Elektrolytkoagulation eine stetig veränderliche physikalisch-chemische Größe treten.“

§ 97. Volumen und Valenz. Daß der Valenzwechsel einen Einfluß auf das Volumen hat, ist nach dem im Kap. XII Gesagten fast fraglos. Das jedoch das Volumen der Atome schon an sich durch die absolute Höhe der Valenz bedingt wird, wie dies mehrfach behauptet wurde, ist nicht richtig. Immerhin ist bemerkenswert, daß die bekannte Atomvolumkurve LOTHAR MEYERS den Anschluß an das periodische System zeigt, daß also die in der Valenz auftretende Periodizität sich auch in der Periodizität des Volumens geltend macht, aber weiter zu gehen und das Volumen aus der Valenzzahl berechnen zu wollen, wie dies vorgeschlagen wurde, erwies sich als Irrweg. Am bekanntesten und einflußreichsten in bezug auf diesen Irrtum sind die Untersuchungen von BARLOW und POPE[5]) geworden. Diese hatten behauptet, daß die Atome Wirkungssphären besitzen, deren Größen annähernd proportional der hauptsächlichen Valenz des Atoms sind und daß das „Valenzvolumen“ in allen Fällen relativ konstant ist. Betrachtet man das des Wasserstoffs als Einheit, so sei das des Kohlenstoffs gleich vier, das des Stickstoffs gleich drei, des Schwefels und Sauerstoffs gleich zwei und das der Halogene stets gleich eins. Die Theorie steht also im Widerspruch mit der auf KOPP zurückgehenden, daß Elemente gleicher Valenz verschiedenes Atomvolumen haben und daß dies auch mit seinen Bindungsbedingungen wechselt.

Dieser Ansicht von BARLOW und POPE wurde anfangs von verschiedenen Seiten sekundiert. So finden z. B. ARMSTRONG, COLGATE und RODD[6]) deren Beobachtungen über das Valenzvolumen sehr weitgehend bestätigt, bei zahlreichen von ihnen kri-

[1]) Phil. Mag. (5) **38**, 474 (1899) — [2]) Physikal Chemie der Proteine. Dresden 1912 S. 94. — [3]) Zahlreiche Arbeiten von 1907 ab in Koll. Z; Kolloch. Beih. und Z phys Ch — [4]) Koll. Z. **26**, 28, 69 (1920) — [5]) J. chem. Soc. **89**, 1675 (1907), Chem N **96**, 79, 90, POPE, Vortr. im Royal Inst. of Great Britain 1910, Ref. C.-B. 1911, I, 191. — [6]) Pr. Roy Soc Serie A. **90**, 111 (1914).

stallographisch untersuchten Benzolderivaten sehr verschiedener Natur, besonders Derivaten der Benzolsulfonsaure und bei Aniliden. Aber schon TH. BARKER[1]) hat in ausfuhrlicher Weise nachgewiesen, daß die scheinbare Auffindung der „Valenzvolumina" auf einer Reihe von Trug- und Ringschlüssen begründet ist, und daß diese Gesetzmäßigkeiten eines reellen Hintergrundes durchaus entbehren, ähnlich wie dies auch RICHARDS[2]) für weitgehende Folgerungen von LE BAS[3]) bereits getan hatte. BARKERS Ausführungen können in Kürze nicht wiedergegeben werden und in Anbetracht dessen, daß es sich ihm ja nur darum handelt, einen Irrtum aus der Welt zu schaffen, sei es verziehen, wenn Interessenten hier auf das Original verwiesen werden.

Den sicheren Beweis für die Unrichtigkeit der BARLOW-POPEschen Theorie brachte dann die Kristallanalyse durch Röntgenstrahlen. OGG und HOPWOOD[4]) haben diesen Beweis durch Untersuchung der Raumverhältnisse im Gitter der Alkalisulfate erbracht. Sie konnten dabei feststellen, daß der Ersatz des Kaliumatoms durch das Caesiumatom trotz der Gleichheit der Valenzzahlen eine doppelt so große Verzerrung der Grundzelle zur Folge hat, als der Ersatz desselben durch das Ammoniumradikal, das doch in sich schon acht Valenzen enthält; andererseits bewirkt der Ersatz von Rubidium durch Ammonium trotz der hierdurch veränderten Zahl der im Molekül vorhandenen Valenzen fast keine Verzerrung.

Es ist sicher verfehlt gewesen[5]), zwischen den Valenzzahlen der Kristallbausteine und dem Kristallbau direkte Beziehungen zu suchen; die Valenzsumme bestimmt zwar die Stärke eines Kristallgebaudes, nicht aber seinen Bau. Die ersten Arbeiten von W. BARLOW enthielten den durchaus richtigen Gedanken, die Kristalle als Kugelpackungen aufzufassen, deren Bau durch das Größenverhaltnis der Kugeln bestimmt wird; der Erfolg dieses richtigen Gedankens wurde vereitelt, als BARLOW und POPE gemeinsam das Postulat aufstellten, daß der Raumbedarf eines Kristallbausteins der Valenz proportional sei, eine Auffassung, die sich außerordentlich weit von der Wirklichkeit entfernte, wie wir heute wissen (GOLDSCHMIDT).

Eine Beziehung zwischen der Sum[illegible] Atomvalenzen und dem Volumen der [illegible] funden zu haben, darin bestehend, daß die Valenzsumme angenahrt 1,1mal der Summe aus den Quadratwurzeln der Atomvolumina ist. Trotz der umfangreichen Beispieltabelle von TRAUBE kann aber nicht anerkannt werden, daß diese Beziehung wirklich zutrifft, denn die Valenzen der Elemente sind von ihm recht willkürlich, zum Teil ganz unwahrscheinlich gewahlt (z. B. Br = 10, J = 13). Etwas später hat BAUR[7]) darauf hingewiesen, daß Beziehungen zwischen Atomvolumen und Valenz bestehen. Wie diese gestaltet sind, ist am besten aus einem Schema zu ersehen, das SEBALDT[8]) entworfen hat.

Da nun auch Beziehungen zwischen dem Atomvolumen und der Kompressibilitat der Elemente sowie deren magnetischen Eigenschaften vorhanden

[1]) J. chem. Soc. 107, 744 (1915). — [2]) J. Am. Soc. 35, 382 (1913), 36, 1686 (1914). — [3]) Pr. chem. Soc. 22, 322 (1907), J. chem. Soc. 91, 112 (1907); Phil. Mag. (6) 14, 324. — [4]) Phil. Mag. (6) 32, 518 (1916). — [5]) V. M. GOLDSCHMIDT, Ber. 60, 1282 (1927). — [6]) Phys. Z. 10, 667 (1909). — [7]) Z. phys. Ch. 76, 569 (1911). — [8]) Z. phys. Ch. 81, 749 (1913).

sind, so bestehen auch Zusammenhänge zwischen diesen Eigenschaften und der Valenz, wie in untenstehender Figur angedeutet ist.

Nach W. HÜCKEL[1]) sind zahlreiche additive Beziehungen zwischen der Valenzzahl und Atomkonstanten, wie Molekularvolumen, Molekularrefraktion oder molekularer Kohäsion, welche z. B. GERVAISE LE BAS[2]) oder WALDEN[3]) gefunden zu

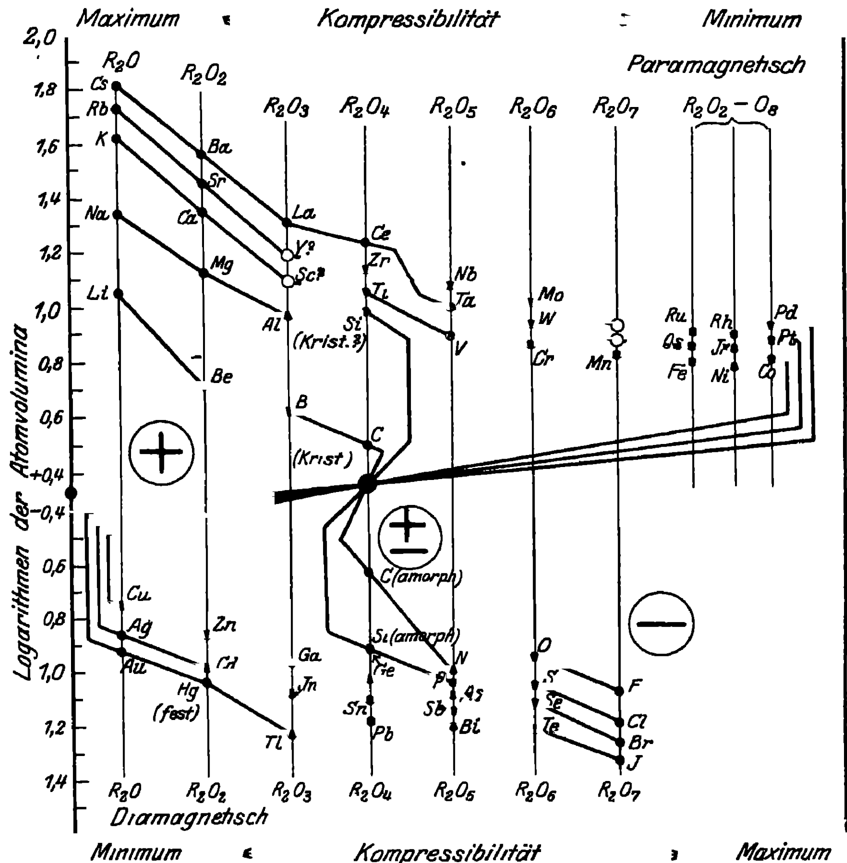


Fig. 107. Beziehung zwischen Atomvolumen und Valenz nach SEBALDT

haben glauben, ohne besondere Bedeutung und nur durch eine nicht einwandfreie Rechenmethode veranlaßt. Das Rechenverfahren gründet sich auf die Annahme, daß die betrachteten Eigenschaften in ihren Grundzügen additiv sind und daß der Quotient

$$\frac{\text{molekulare Eigenschaft}}{\text{Gesamtzahl der Valenzen}}$$

nahezu konstante Werte liefert. Für geringe Abweichungen glauben sie Ver-

[1]) Z. phys. Ch. 104, 262 (1923). — [2]) Pr. chem. Soc 22, 322 (1907), Chem N 98, 85 (1908), 99, 206 (1909); TRAUBE, Ber. 40, 130, 723 (1907), Ann Phys. (4) 22, 519 (1907) — [3]) Z. phys. Ch. 65, 280 (1909)

suchsfehler verantwortlich machen zu können. HÜCKEL zeigt nun durch Rechenbeispiele, daß bei Verbindungen mit nicht zu wenig Valenzen der obige Quotient ganz allgemein von dem Zahlenverhältnis der Atomkonstanten wie von der Natur der Verbindung nahezu unabhängig ist. Erst aus strenger Konstanz würde folgen, daß die Atomkonstanten sich verhalten wie die Valenzzahlen, aber aus annähernder darf man gar nichts schließen, auch kein Annäherungsgesetz. So überraschend diese Folgerung im ersten Augenblick erscheinen mag, so kann man sich ihr doch bei näherer Betrachtung der HÜCKELschen Ableitungen nicht entziehen, und es ist ja auch schließlich wahrscheinlich, daß Volumen, Refraktion, Kohäsion usw. nicht derart maßgebend von der Valenz beeinflußt werden.

Es dürfte trotzdem nicht angebracht sein, die Untersuchungen, die den Zusammenhang zwischen Valenz und physikalischen Eigenschaften betreffen, gänzlich zu übergehen, soweit sie den von HÜCKEL gerügten Fehler aufweisen. Es bedürfte zunächst einer genaueren Nachprüfung, welche der in Frage kommenden Untersuchungen von ihm betroffen werden. Für einige ist dies gewiß nicht der Fall und von HÜCKEL wohl auch nicht behauptet. So ist es zweifellos, daß Zusammenhänge zwischen Molekularrefraktion, die ja durch das Volumen bedingt wird, und Valenz bestehen. Die genaue Sichtung vorzunehmen, kann nicht Aufgabe eines referierenden Buches sein. Unter Auslassung einiger Untersuchungen, die offensichtlich den von HÜCKEL gerügten Fehler tragen, seien hier einige andere wiedergegeben, die sicherlich nicht ganz ohne Interesse sind.

Zu diesen Untersuchungen gehört eine solche von CROMPTON[1]), der gezeigt zu haben glaubt, daß das Molekularvolumen eines Salzes eine Funktion der Valenzen ist, welche das Molekül enthält. Der Quotient aus Schmelzwärme (ϱ) und absoluter Schmelztemperatur (T_0) ist gleich dem Produkt aus einer Konstanten C mal der Summe der Valenzen:

$$\varrho/T = C\Sigma V.$$

Andererseits ist der Quotient ϱ/T, wie aus einer von GULDBERG[2]) gegebenen Formel folgt, gleich dem Ausdruck $\frac{P}{T_0 - T}\frac{dv}{dx}$, in dem P den osmotischen Druck einer Lösung darstellt, in der man durch Wegnahme von dx Gramm Lösungsmittel eine Volumänderung von dv hervorruft, T_0 und T bedeuten die Schmelzpunkte der Lösung in den Zuständen vor und nach dieser Wegnahme. Es ergibt sich also:

$$\frac{P}{T_0 - T}\frac{dv}{dx} = \frac{\varrho}{T} = C\Sigma V.$$

Bei Wechsel der Valenz ändert sich, wie erwähnt, auch das Volumen des Atoms sprunghaft. J. TRAUBE[3]) glaubt diese beiden Eigenschaften in innigen Zusammenhang bringen zu können, indem er annimmt, daß die Zustandsänderung des Atoms, die beim Valenzwechsel eintritt, nichts anderes als die Volumänderung ist.

Ein annäherndes Maß für das Volumen der Atome (nach TRAUBES damaliger Anschauung des „Innenraums" des Atoms), bildet nach der Theorie von CLAUSIUS-MOSSOTTI-EXNER die Molekularrefraktion $\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 1}\frac{m}{d}$. Nun fand TRAUBE[4]), daß der Quotient aus Refraktion und Valenz für sehr zahlreiche organische Verbindungen nahezu konstant (0,787 ± 0,008) ist. Die Refraktionen stehen also in einfachen multiplen Verhältnissen, die durch die

---

[1]) Ber 28, 148 (1895) – [2]) C r. 70, 1349 (1870). – [3]) Über den Raum der Atome Stuttgart 1899, 16, Ber 27, 3178 (1894), Z. anorg. Ch. 8, 70 (1895). – [4]) Ber. 40, 130, 723 (1907)

Wertigkeit der in der Verbindung enthaltenen Elemente bedingt werden. Verbindungen, deren Elemente in Summa die gleiche Wertigkeit besitzen, haben also auch die gleiche Molekularrefraktion, z. B.:

		M_α			M_α
Propylalkohol	C_3H_8O	17,42	n-Pentan	C_5H_{12}	25,32
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	17,42	i-Valeraldehyd	$C_5H_{10}O$	25,31
Äthyläther	$C_4H_{10}O$	22,31	Butylaldehyd	C_4H_8O	20,52
Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	22,14	Glyzerin	$C_3H_8O_3$	20,41
Triisobutylamin	$C_{12}H_{27}N$	61,07	Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	31,22
N-Äthylendipiperidin	$C_{12}H_{24}N_2$	61,05	i-Amylnitrit ...	$C_5H_{11}NO_2$	31,44

Es ist demnach die Valenz eine einfache Funktion des Volumens. Verbindungen mit doppelten oder sonstwie komplizierten Bindungen fügen sich übrigens dieser Regel nicht, doch versucht TRAUBE in ähnlicher Weise Inkremente und Dekremente zu ermitteln, wie dies für die Molekularrefraktionen nach BRÜHL üblich ist. Eine Erweiterung dieser Versuche vgl. LE BAS[1]).

Auch bei anderen Elementen als Kohlenstoff macht sich mangelnde Sättigung der Valenz in optischer Beziehung bemerkbar, und zwar bei der Dispersion meist mehr als bei der Refraktion. F. EISENLOHR[2]) macht auf die übrigens von BRÜHL bereits angedeutete Tatsache aufmerksam, daß dem Chlor, dem Stickstoff, dem Sauerstoff usw. mehrere optische Äquivalente zukommen, je nach der Art der Absättigung dieser in verschiedenen Sättigungsstufen auftretenden Elemente (dabei bezeichnet er die nicht in Funktion getretenen Valenzen gleichmäßig als Nebenvalenzen, wobei er unter solchen auch unentwickelte Hauptvalenzen versteht) und je nach ihrer stärkeren oder schwächeren Beanspruchung (z. B. Äther- und Hydroxylsauerstoff; primärer, sekundärer und tertiärer Amidostickstoff). Durch das Hervorbringen optischer Exaltationen zeigen solche „Nebenvalenzen" die Möglichkeit höherer Valenzbetätigung ihres Elementes, besonders wenn sie in konjugierter Stellung zu einer Doppelbindung oder einer anderen „Nebenvalenz" stehen. Die meist nicht große Höhe dieser Exaltation schwankt je nach dem Absättigungszustand, sie kann durch in die Konjugation eingeführte Störung geschwächt, ja sogar in eine Depression umgekehrt werden[3]).

Die Elemente mit mehreren Oxydationsstufen zeigen wahrscheinlich in den Verbindungen der niedrigsten Stufen den höchsten Refraktions- und Dispersionswert. Das zeigte NASINI[4]) an Verbindungen mit 2-, 4- und 6-wertigem Schwefel und STRECKER und SPITALER[5]) außer für Schwefel auch für Phosphor und, weniger sicher, für Stickstoff. Über die Zuverlässigkeit dieser Regel, die, wenn sie zutrifft, wohl ähnliche Gründe hat wie die S. 332 erörterte Spektralverschiebung bei Valenzwechsel, vgl. K. v. AUWERS[6])

§ 98. **Masse und Valenz.** Beziehungen zwischen Masse und Valenz ergeben sich aus der periodischen Änderung der Elektrovalenz bei fortschreitender Atomnummer

[1]) Chem. N. 122, 195 (1921) — [2]) Ber. 44, 3188 (1911), vgl. hierzu K. v. AUWERS, Ber. 44, 3679 (1911).

[3]) Die mathematische Behandlung der Atomrefraktion auf Grund der Elektronenübertragungshypothese der Valenz vgl. J. MARSHALL, Pr. Roy. Soc. Edinburgh 39, 209 (1918/19)

[4]) Phys. Ch. 25, 602, 631 (1898) — [5]) Ber. 59, 1754 (1926) — [6]) Ber. 61, 1041 (1928)

der Elemente. Anlagerung positiver Kerneinheiten im Atom bedingt die Möglichkeit, ja Notwendigkeit des Zutritts von Valenzelektronen, die jedoch nach Überschreitung einer gewissen Schwelle ihre Eigenschaft als valenzbedingende Elektronen plötzlich verlieren, nämlich dann, wenn durch fortschreitenden Zutritt eine abgeschlossene Schale gebildet ist.

Einige empirische Beziehungen zwischen Valenz und Masse sind sonst noch bemerkt worden, denen jedoch wohl keine große Bedeutung zukommt. So hat COLLINS[1]) eine in der Tat etwas auffällige Beziehung zwischen der Valenzsumme zweier Elemente und der Summe ihrer Atomgewichte aufgefunden. Stellt man nämlich diejenigen Elementenpaare zusammen, deren Atomgewichtssumme gleich dem Atomgewicht eines dritten Elementes ist, so ist auch die Maximalvalenz-Summe dieser Elemente oft gleich der Valenz des dritten Elementes. In den Fällen, wo diese Regel nicht zutrifft (6 von 23 angeführten), ist die Valenzsumme wenigstens eine gerade, wenn die des Vergleichselementes gerade ist, und sie ist ungerade, wenn letztere ungerade ist. Die Tabelle für Vanadin als Vergleichselement sei hier gebracht:

Vanadin^{V}. Atomgewicht 51,0

	Summe der Atomgewichte		Summe der Atomgewichte
$Mg^{II} + Al^{III}$	24,3 + 27,1 = 51,4	$Na^{I} + Si^{IV}$ . .	23 + 28,3 = 51,3
$Ne^{0} + P^{V}$	20,2 + 31,0 = 51,2	$C^{IV} + K^{I}$	12 + 39,1 = 51,1
$B^{III} + Ca^{II}$	11 + 40,1 = 51,1	$Li^{I} + Sc^{IV}$ (?) . .	6,9 + 44,1 = 51,0
$B^{III} + A^{0}$	11 + 39,9 = 50,9	$S^{VI} + F^{I}$	32,1 + 19 = 51,1
$Cl^{VII} + O^{II}$	35,5 + 16 = 51,5		

Ob dieser Beobachtung ein innerer Zusammenhang innewohnt, ist fraglich, die Berechnung von COLLINS, daß die Wahrscheinlichkeit dieses Zusammentreffens nur gleich eins zu einer Billion sei, beruht jedenfalls auf einem Trugschluß, ebenso wie auch seine weiteren Folgerungen.

In diesem Zusammenhange sei auch auf Spekulationen von G. WOODIWISS[2]) hingewiesen, der darauf aufmerksam macht, daß, wenn man den Quotienten von Dichte und Valenz als Ordinate, das Atomgewicht als Abszisse aufträgt, sich eine aperiodische Linie ergibt, die der Geraden nahekommt und von den ersten zu den letzten Elementen allmählich ansteigt. Aber einerseits ist seine Annahme des Valenzwertes der Elemente recht willkürlich (die Elemente der ersten Nebengruppen werden z. B. siebenwertig) und so getroffen, daß sie der bekannten Periodizität der Atomvolumina entgegenwirken muß, andererseits trifft seine Regel auch so noch nur recht unscharf zu, so daß auf eine weitere Besprechung seiner Ausführungen verzichtet werden kann.

Einen Zusammenhang der Valenz eines Elementes mit seiner Stellung im periodischen System glaubt GEOFFREY MARTIN aus der Gleichung $v^2 - n^2 - (v - n) = 0$ zu ersehen, in der v die Valenz und n die Nummer der Senkrechten im periodischen System bedeutet. Aus dieser Gleichung folgt, daß die Elemente der 4. bis 8. Senkrechten zwei Valenzwerte haben müssen, denn sie hat zwei Wurzelwerte für v, so resultiert für Cl z. B. $v = 1$ oder 7, für S $v = 2$ oder 0. MARTIN meint, daß die Elemente der ersten drei Gruppen, bei denen die hohen Valenzen bisher

[1]) Chem N. 120, 169 (1920) — [2]) Chem N. 97, 122, 265 (1908).

nicht beobachtet wurden, solche gegen ebenfalls positive Elemente besitzen und sieht in dem Vorkommen gewisser Metallverbindungen, wie $NaCd_2$, einen Beweis hierfür

Für die Nebenvalenz glaubte schließlich KURNAKOW[1]) Beziehungen zwischen dem Atomgewicht der Salzkomponenten und der Valenzschwelle feststellen zu können. Er fand, daß z. B. bei Ammoniakaten der Alkali- und Erdalkalisalzhalogenide die Valenzschwelle um so höher liegt, je höher das Atomgewicht des Halogens ist. Auch für Hydrate stellte er die Valenzschwelle der Wasseranlagerung als der gleichen Regel folgend fest. Er schließt dies teils aus Tensionsbestimmungen, teils aus der Lage der Schmelzpunkte der Hydrate, und gibt z. B. für letztere folgendes Beispiel:

LiCl, H_2O 98°	NaBr, $2H_2O$ 47,5°	NaBr, $5H_2O$ 23,5°
LiBr, H_2O 115°	NaJ, $2H_2O$ 64,3°	NaJ, $5H_2O$ 14,0°

Ähnliche Folgerungen sind übrigens schon von J SCHRÖDER[2]) aus der vergleichenden Untersuchung von Löslichkeitskurven gezogen worden. KURNAKOW hat weiterhin festgestellt, daß sich diese Verhältnisse bei den Hydraten der Halogensalze der Platinmetalle in ihr Gegenteil umkehren; das ihm zur Verfügung stehende Vergleichsmaterial war aber noch durchaus ungenügend

Diese Schlüsse haben einen tatsächlichen Hintergrund. Doch wissen wir heute, daß es nicht die Atommasse ist, die hier die ausschlaggebende Rolle spielt, sondern das Atomvolumen (vgl. Kap. XII), das seinerseits wieder durch die Masse beeinflußt wird und bei vergleichbaren Elementen, wie den Halogenen, mit steigender Masse anwachst

§ 99. Kohäsionseigenschaften und Valenz (Siedepunkt, Schmelzpunkt, Kristallisation). Einige der im folgenden gegebenen Zusammenhänge mögen von den von HÜCKEL (vgl S. 342) erhobenen Einwanden getroffen werden, z. B. die von WALDEN betonten. Sie konnen trotzdem von einer kurzen Wiedergabe nicht völlig ausgeschlossen werden, weil die Regeln, wenn sie auch nicht die ursprünglich angenommene Geltungsschärfe haben, doch für grobere Verhaltnisse ausgenützt werden konnen.

P. WALDEN[3]) glaubt enge Beziehungen zwischen Valenz, molekularer Kohäsion, molekularer Verdampfungswärme und Siedepunkt aufgefunden zu haben. Nach seinen Berechnungen ist die molekulare Kohäsion nicht polymerisierter Flüssigkeiten abhangig von den in ihren Molekülen enthaltenen Valenzen. Nach Berechnungen an 51 Verbindungen, die C, H, N und O enthalten, beträgt der Quotient aus molekularer Kohasion und Zahl der Valenzen nahezu 11,5 (höchstens 13,2, mindestens 10,2; die Zahl der Valenzen in diesen Verbindungen schwankt zwischen 6 und 62, die molekulare Kohäsion liegt zwischen 63 und 629). In assoziierten Verbindungen dagegen treten ganz andere Werte auf: für Wasser bzw. flüssiges Ammoniak z. B ist der erwahnte Quotient nicht 11,5, sondern 55,0 bzw. 55,2. Ebenso fügen sich halogenhaltige und einige andere Verbindungen der Regel gar nicht.

Nun besteht aber weiterhin ein Zusammenhang zwischen molekularer Kohäsion ($M \cdot a^2$), molekularer Verdampfungswarme ($M \cdot \lambda$) und absoluter Siedetemperatur (T_0). Der Quotient aus der molekularen Verdampfungswarme und der molekularen Kohäsion ist namlich für nicht assoziierte Flussigkeiten beim Siedepunkt innerhalb enger Grenzen konstant, = 17,9. Daraus ergibt sich, daß auch

[1]) J. pr. Ch. 52, 185, 469 (1895). — [2]) Über den Zusammenhang zwischen dem Schmelzpunkt und der Loslichkeit fester Körper. Petersburg 1891, 30. — [3]) Z. phys. Ch 65, 257 (1909)

für die Quotienten aus molekularer Verdampfungswärme und Valenzzahl, sowie aus absoluter Siedetemperatur und Valenzzahl konstante Werte gelten sollen. In der Tat ergeben sich die beiden Quotienten zu

$$\frac{M\lambda}{\Sigma n} \sim 240 \qquad \frac{T_0}{\Sigma n} \sim 11{,}2,$$

wobei ebenfalls Verbindungen zum Vergleich kamen, die nach Zahl der Valenzen wie nach Verdampfungswärmen und Siedetemperaturen sehr verschieden sind Bei assoziierten Flüssigkeiten versagt auch diese Regel natürlich. Sie hat daher doch wohl eine größere Bedeutung als HÜCKEL annimmt

Ähnliche Gedankengänge führen zu Beziehungen zwischen der Valenz und den kritischen Daten. Der Quotient aus kritischer Temperatur T_k und kritischem Druck p_k dividiert durch die Zahl der Wertigkeiten z hat, wie W. HERZ[1]) gefunden hat, bei organischen, nicht assoziierten Verbindungen, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen, einen sehr annähernd konstanten Wert, im Mittel I. Ebenso ist das kritische Volumen v_k dividiert durch z konstant (II.).

$$\text{I. } \frac{T_k}{p_k \cdot z} = 0{,}44 \qquad \text{II. } \frac{v_k}{z} = 0{,}00044\,.$$

Letzteres sei hier an einer Tabelle gezeigt:

	v_k	z	$v_k : z$
Äthylacetat	0,0122	28	0,00044
Äthyläther	0,0129	28	0,00046
Äthylbutyrat	0,01744	40	0,00044
Äthylen	0,00569	12	0,00047
Äthylformiat	0,00975	22	0,00044
Äthylalkohol	0,00713	16	0,00044
Äthylpropionat	0,01482	34	0,00044
Amylformiat	0,01710	40	0,00043
Benzol	0,01146	30	0,00038
Methylacetat	0,00960	22	0,00044
Methyläthyläther	0,00873	22	0,00040
Propylacetat	0,01464	34	0,00043

Es haben jedoch viele aliphatische Verbindungen Neigung zu etwas höheren Werten von I. (bis 0,49) und aromatische im allgemeinen Neigung zu etwas geringeren Zahlen (bis 0,37). Diese Abweichungen bei den aromatischen Körpern sind vielleicht darauf zurückzuführen, daß in ihnen der Kohlenstoff nicht ganz die Rolle eines vierwertigen Elementes spielt. Rechnet man ihn nur als dreiwertig, so werden Werte von etwa 0,47 erhalten, wobei aber die „Partialvalenzen" noch nicht berücksichtigt sind

Nach einer Regel von MATHEWS[2]) soll zwischen der VAN DER WAALSschen Konstanten a, dem Molekulargewicht der Substanz M und der Zahl der in ihr enthaltenen wirksamen Valenzen ν die Beziehung $a = C\,(M \cdot \nu)^{2/3}$ bestehen VAN LAAR[3]) hat jedoch gezeigt, daß diese Regel nur selten zutrifft und daß sie, soweit sie zufällig zutrifft, vollkommen wertlos ist

[1]) Z anorg. Ch 109, 293 (1920), 111, 52 (1920), 114, 153 (1920). – [2]) J. phys. Chem 17, 9 (1913), neun Mitteilungen – [3]) Z anorg Ch. 104, 77 (1917), Akad. Amsterdam Versl 1916

Hierher gehört auch die Anführung eines angeblichen Zusammenhanges zwischen der Valenz und der Schmelzwarme. HOLLAND CROMPTON[4]) findet eine Beziehung zwischen Valenz und molekularer Schmelzwärme (ϱ), die fur metallische Elemente darin besteht, daß der Quotient aus Schmelzwarme und absoluter Schmelztemperatur (T) der Valenz des betreffenden Elementes proportional ist. Für Nichtmetalle dagegen, außer für Sauerstoff und die Halogene, findet umgekehrte Proportionalitat statt. Dagegen fugen sich die Verbindungen, wenn man die Summe der Valenzen ihrer Atome berücksichtigt, der gleichen Regel wie die Metalle. Bei Kohlenstoffverbindungen ist die Valenz des Kohlenstoffs bei doppelter Bindung gleich drei, bei dreifacher gleich zwei einzusetzen. Die Proportionalitätskonstante des Ausdruckes $\frac{\varrho}{T} = C \cdot \Sigma V$ ist für anorganische Verbindungen im Mittel 1,340, für organische 1,380, die Zahl der Ausnahmen ist gering und wird durch Annahme einer anderen Konstitution erklärt

Nebenbei sei erwähnt, daß sich Zusammenhänge auch zwischen der spezifischen Wärme der Verbindungen und der Zahl der in ihnen enthaltenen Valenzen aufweisen lassen. Nach W. PETERS[1]) soll bei Gasen, deren Molekül die gleiche Anzahl von Atomen enthält und deren Molekularwärmen sowie Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen, c_p/c_v, bei gleicher Temperatur übereinstimmen, die Summe der Valenzzahl der Atome gleich sein, z. B.. .

	Zahl der Atome	c_p/c_v	Zahl der Valenzen		Zahl der Atome	c_p/c_v	Zahl der Valenzen
Br—Br	2	1.293	2	CH_3Cl . .	5	1 279	8
J—J	2	1 294	2	CH_3Br	5	1 274	8
N=N	2	1 41	4	CH_3 CH_2 CH_3 .	11	1.130	20
C=O	2	1.403	4	$CH_3.CHBr.CH_3$	11	1 131	20

Die Herleitung dieser Gesetzmaßigkeit geschieht unter der Annahme, daß mit abnehmender Affinitat auch eine Abnahme der Valenzzahl erfolge, was nicht ohne weiteres richtig ist Zumindest ändert sich doch die Affinitat z. B. bei Temperaturerhohung kontinuierlich, die Valenzzahl aber sprungweise. Außerdem ist die in den Verbindungen von PETERS angenommene Zahl der Valenzen oft recht willkürlich.

Eine Beziehung zwischen der Wertigkeit und der Auflosungsgeschwindigkeit von Kristallen glaubt schließlich CARL L. WAGNER[2]) gefunden zu haben. Es besteht die Gleichung:

$$A = \frac{v}{t} \ln \frac{C}{C - c},$$

in welcher A die „Auflosungskonstante", C die Konzentration der gesattigten Losung, v die jeweilige Konzentration, t die Zeit und v das Volumen der Losung bedeutet. Bei 25⁰ besitzt nun A die Werte der Tabelle auf S. 349.

Man erkennt drei Salzgruppen, die sich nach dem Produkt aus der Wertigkeit ihrer Ionen einordnen. Es gilt also in grober Annäherung·

Wertigkeitsprodukt	1	2	4
Auflösungskonstante	0,16	0,08	0,034

[1]) J. chem. Soc. 67, 315 (1895). — [2]) Z. Elektroch. 13, 657 (1907) — [3]) Z. phys. Ch. 71, 401 (1910)

Salz	Wertigkeitsprodukt	Λ_{25}
KJ	1 × 1	0,186
KBr	1 × 1	0,171
KCl	1 × 1	0,147
NaCl	1 × 1	0,105
TlCl	1 × 1	0,204
TlBr	1 × 1	0,144
$PbCl_2$	2 × 1	0.060
$PbBr_2$	2 × 1	0,078
$BaCl_2$, $2H_2O$	2 × 1	0,096
K_2SO_4	1 × 2	0 102
$K_4Fe(CN)_6$, $2H_2O$	1 × 4	0,048
$FeSO_4$, $7H_2O$	2 × 2	0,048
$NiSO_4$, $7H_2O$	2 × 2	0,033
$CoSO_4$, $7H_2O$	2 × 2	0,036
$ZnSO_4$, $7H_2O$	2 × 2	0,030
$MgSO_4$, $7HH_2O$	2 × 2	0,030
$CuSO_4$, $5H_2O$	2 × 2	0,039
$CdSO_4$, $8/3H_2O$	2 × 2	0,021
$CaSO_4$, $2H_2O$	2 × 2	0,021

Im Vorhergehenden wurden die Kohäsionseigenschaften in Abhängigkeit von der Anzahl der im Molekül vorhandenen Valenzen betrachtet, ohne daß auf deren Natur Rücksicht genommen wurde. Es ist aber klar, daß es von wesentlichem Einfluß auf die körperliche Stabilität eines zusammenhängenden Gebildes sein muß, ob dasselbe durch Elektrovalenz, Kovalenz oder Feldvalenz in seinen Einzelteilen gekettet ist. Es ist in den vorhergehenden Kapiteln wiederholt darauf eingegangen worden (vgl. z. B. S. 150), in welcher Weise der Schmelz- oder Siedepunkt durch die Valenzart beeinflußt wird und es sollen im folgenden hierzu nur einige Ergänzungen von mehr historischem Interesse gegeben werden, die jedoch immerhin noch interessante Keime zu weiterer Entwicklung enthalten.

Was zunächst die Beziehung zwischen Valenz einerseits, Schmelz- und Siedepunkt andererseits betrifft, so hat bereits W. Nernst[1]) nicht nur die Zahl, sondern auch die Art der Valenzen in Berücksichtigung gezogen. Er nimmt für die freien Elemente an, daß Vermehrung der Valenz, und zwar der Haupt- wie auch der Nebenvalenz, Erschwerung der Schmelzbarkeit bedinge, weil die Atome im Gitter vielfaltiger aneinander haften. So sind die Alkalimetalle leicht schmelzbar, weil sie nur eine Hauptvalenz und geringe Tendenz zur Betätigung von Nebenvalenzen haben, während die Metalle der Platingruppe schwer schmelzen, weil in ihnen zahlreiche Hauptvalenzen und ausgeprägte Nebenvalenzen zur Geltung kommen. Bei den Nichtmetallen sind die Valenzen zwar zahlreich, ihr Schmelzpunkt sollte also stets hoch liegen, doch glaubt Nernst, daß z. B. das Kristallgitter der Halogene nicht aus Atomen, sondern aus Molekülen besteht und daß die Valenzen sich hier innerhalb des Moleküls selbst und nicht von Molekül zu Molekul durch Bindungsintensitat betatigen.

[1]) Kinetische Theorie der Materie. Leipzig 1913.

A. MAZZUCCHELLI[1]) versucht diese Theorie von den Elementen auf deren Verbindungen auszudehnen, und neben der Schmelzbarkeit die damit in Beziehung stehende Flüchtigkeit ebenfalls in Betracht zu ziehen. Diese Faktoren zeigen insofern Beziehungen zur Zahl der Valenzen, als Verbindungen mit vielen Atomen, also vielen Valenzen ja im allgemeinen immer schwerer schmelzbar und flüchtig sind als solche mit wenigen; man denke nur an die homologen Kohlenstoffverbindungen. Zuweilen benutzt man die Tatsache schwerer Schmelzbarkeit oder Flüchtigkeit geradezu als Hinweis auf das Vorkommen erhöhter Valenzzahlen (Polymerisation), z. B. bei H_2O, HF usw. Jedoch liegen bei den Metallverbindungen die Verhältnisse insofern umgekehrt, als zu erwarten, als Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit zunehmen, wenn im Molekul Chlor oder Sauerstoff angereichert werden, wie z. B Mn_2O_7 leichter flüchtig ist als MnO. Man konnte dies mit dem zunehmenden nichtmetallischen Charakter in Verbindung bringen, man könnte auch eine additive Wirkung der Atome hierin erkennen Doch glaubt MAZZUCCHELLI, die Ursache gemäß der NERNSTschen Auffassung der Nichtmetalle darin suchen zu durfen, daß er die Valenzbetätigung innerhalb des großgewordenen Moleküls als so intensiv ansieht, das für diejenige von einem Molekül zum andern wenig ubrigbleibt. Sogar die Verbindungen höherer Ordnung, wie Hydrate, glaubt er dieser Beziehung unterworfen. Ihre leichte Schmelzbarkeit deutet nach ihm auf einen festen Zusammenhang innerhalb des Molekuls und einen lockeren zwischen den verschiedenen Molekülen hin Hier zeigt sich die Schwäche seiner Auffassung am deutlichsten, denn das Schmelzen der Kristallwasserverbindungen ist in weitaus den meisten Fällen mit einer gleichzeitigen Zersetzung der Einzelmoleküle verbunden; das Flüssigwerden ist nichts als das Entstehen einer Lösung im freigewordenen Wasser. Es zerfällt also gerade der Kristall im Molekulinnern zuerst, und dann sekundär im Zusammenhang der Moleküle. Die Frage der Leichtschmelzbarkeit der Verbindungen kann nur in Beziehung mit der Polarität ihres Charakters diskutiert werden (vgl S. 150).

Das Verhalten der Valenz als kristallbauende Eigenschaft soll in diesem Buche nicht näher erortert werden, da in einem anderen Bande dieses Handbuches dieses Kapitel, das sich in neuerer Zeit zu einem umfangreichen Zweige der physikalischen Chemie ausgewachsen hat, ausführlich behandelt werden wird. Nur einige wenige Wurzeln des jungen Baumes seien hier bloßgelegt, die gewissermaßen als Noten zu in früheren Kapiteln behandelten Valenztheorien zu denken sind. Bloß in diesem Sinne ist die Auswahl des folgenden zu verstehen.

Daß bei kristallisierten Korpern der Begriff des Moleküls sich nicht so scharf definieren lasse wie bei Gasen, ist wohl zuerst von L. MEYER[2]) hervorgehoben worden. Die Untersuchungen BRAGGS schienen diese Ansicht dahin zu ergänzen, daß vom Einzelmolekül im Kristall überhaupt nicht mehr die Rede sein kann, und PFEIFFER (vgl. unten) hat denselben als ein Riesenmolekül angesprochen. P. GROTH[3]) erkennt Einzelmoleküle nur in amorphen Korpern (Gasen, Flüssigkeiten, Kolloiden) an. Bei der Vereinigung mehrerer Moleküle zu einer Kristallpartikel treten nach GROTH[4]) an Stelle der bisherigen Atombindungen (Valenzbindungen) solche zwischen den Atomen benachbarter Molekule, wobei je nach der Struktur der Moleküle einige der alten Valenzbindungen erhalten bleiben konnen, wie man aus den Beziehungen zwischen der Struktur der Moleküle und der Kristallform sieht.

Es hat nun aber nicht an Versuchen gefehlt, auch in so symmetrisch gebauten Gebilden wie dem Steinsalzkristall noch eine Fortexistenz einzelner Molekule zu

[1]) Gazz 50, I, 93 (1920) — [2]) Mod. Theorien der Chemie 4 Aufl, 303 (1883) — [3]) Z. Kryst. 54, 73 (1915) — [4]) Ber. 47, 2063 (1914).

erweisen; anderen Ortes werden diese Versuche naher gewürdigt, hier sei, als in engerem Zusammenhange mit dem Valenzproblem stehend, nur auf folgendes kurz eingegangen.

J. BECKENKAMP[1]) zeigt, daß z. B. im Quarz bei Annahme verschiedener Achsenrichtungen des O=Si=O-Moleküls dieser Körper als System mehrerer ineinandergestellter kubischer Raumgitter aufgefaßt werden kann, von denen die BRAGGsche Darstellung nur ein bevorzugtes wiedergibt. Es bleiben also doch die Einzelmoleküle als solche wenigstens in der Art ihrer Lagerung erhalten. Das BRAGGsche Gitter stellt nur eine Durchschnittslagerung der Atome dar, während im Einzelmolekül, z. B von NaCl die Entfernung von Na und Cl durchaus nicht genau gleich derjenigen sein muß, die zwischen dem Chloratom des einen und dem Natriumatom des anderen Moleküls sich befindet Ähnlich hatte auch STARK[2]) schon aus der Lage der Valenzelektronen eine nicht völlig symmetrische Struktur des Kristalls zu erkennen geglaubt, wenn er auch annahm, daß durch Wechsel der Lage des Valenzelektrons ein Cl-Atom im Durchschnitt mit allen ihm benachbarten Na-Atomen gleiche Beziehungen unterhält. In kurzem Zeitmoment sind aber auch nach STARK Einzelmoleküle im Kristall anzunehmen Eine solche Momentaufnahme von NaCl wird etwa durch das Schema:



ausgedrückt und die LAUEschen Interferenzflecke sind möglicherweise nur Superpositionen zahlreicher Interferenzflecke, die in ihrer Lage allerdings nur wenig voneinander abweichen. So kann also die völlig gleichartige Beziehung eines Natriumatoms zu den sechs es umgebenden Chloratomen nur als eine Durchschnittsbezeichnung aufgefaßt werden, während im einzelnen Moment sehr wohl Einzelmoleküle im Kristall existieren, die allerdings aus wechselnden Atomen bestehen. Dabei sind die Kräfte, welche die Moleküle im Kristallverband zusammenhalten, natürlich die gleichen, welche auch im einzelnen Molekül wirksam sind.

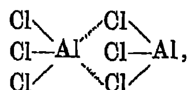
Andererseits geht aus Beobachtungen von DEBYE und SCHERRER[3]) über die Reflexion der Röntgenstrahlen am Lithiumfluorid, und sonach wohl für Alkalihalogenide überhaupt, unzweifelhaft hervor, daß das Kristallgitter nicht aus Lithium- und Fluoratomen, sondern aus den betreffenden Ionen aufgebaut ist. Das Zusammenhalten der Kristalle ist hier also wohl durch elektrische Kräfte bedingt. Diese elektrischen Kräfte sind die Valenzen im Sinne KOSSELs, es werden also mindestens für die heteropolaren Verbindungen die Kohäsionskräfte mit den Valenzen identisch[4]). Daß diese Valenzen nicht ein Ineinanderstürzen der Atome bewirken, wie es bei alleiniger Annahme COULOMBscher Kräfte der Fall sein sollte, haben BORN und LANDÉ[5]) erklärt.

Man kann umgekehrt auch so verfahren, daß man nicht die Valenz als das primäre, den entstehenden Kristall als deren Resultat ansieht, sondern sich unter der Wirkung der kristallbauenden Kräfte „valenzartige“ Verbindungen aufgebaut denkt. So sind z. B. Doppelsalze wie die Alaune nur in kristallisiertem Zustande existenzfähig, deshalb ist die Bestimmung einer Valenzformel für das Einzelmolekül im Kristall müßig. Der Kristall des Doppelsalzes wird vielmehr durch die elektrostatische Anziehung seiner Ionen zusammengehalten und die Existenz einer Verbindung wie Carnallit wird, wie A. REIS[6]) betont, dadurch definiert,

[1]) C.-B. f. Miner. 1917, 97, Auszug auch Süddeutsche Apoth.-Ztg. 1916, Nr. 64. – [2]) Jb. Rad. 12, 280 (1915). – [3]) Phys. Z. 19, 474 (1918). – [4]) Vgl. THIRRING, Z. Elektroch. 26, 281 (1920). – [5]) Ber. Berl. Akad. 1918, 1048. – [6]) Z. Elektroch. 26, 418 (1920).

daß das Gitter mit alternierenden Kationen, $-K^{\bullet}$ und $[Mg(OH)_6]^{\bullet\bullet}-$, entweder nur in dieser stöchiometrischen Zusammensetzung herstellbar ist oder doch bei dieser Zusammensetzung die Eigenschaften einer einheitlichen Verbindung besitzt. Die Frage nach der valenzmäßigen Verknüpfung des KCl mit dem koordinativ gesättigten Magnesiumsalz wird dann zu der Frage, unter welchen Umständen sich die gegenseitigen Ionen in ihrer Lage und gegenseitigen Entfernung die Waage halten, wobei die Wärmebewegung von wesentlichem Einfluß ist.

P. Pfeiffer[1]) hat darauf hingewiesen, daß zum Verständnis des Aufbaues der Kristalle unsere Valenzvorstellungen im allgemeinen hinreichen und daß man den Kristall als „Molekülverbindung", allerdings solche von unbestimmter und riesenhafter Molekulargröße, auffassen muß. Wir kennen Molekülverbindungen, in denen das Metall von zahlreichen, z. B. von sechs Halogenatomen umgeben ist, wie etwa $[PtCl_6]K_2$; wir kennen aber auch solche, in denen ein Nichtmetallatom von sechs Metallatomen umgeben ist, z. B. $[PAg_6](NO_3)_3$ oder $[AsAg_6](NO_3)_3$ steht. Wir kennen schließlich polymere Metallhalogenide, in denen das Halogen die Verkettung der Metallatome übernimmt, z. B.



und sogar solche, in denen ein Halogenatom an sechs Metallatome gebunden ist, z. B. $[Cl(\ldots HgCl_2)_6]Me$. Wir sehen also, wie sowohl Metall wie Halogen als Mittelpunkt von sechs der entgegengesetzten Atome vorliegen kann. Diese Verbindungen sind wahre Valenzverbindungen, vor allem Nebenvalenzverbindungen. Wenn nun Bragg für den Kochsalzkristall gezeigt hat, daß in seinem Gitter die Chlor- und Halogenatome regelmäßig nach allen drei Richtungen alternieren, wodurch jedes Natriumatom von sechs Chloratomen umgeben ist und jedes Chloratom von sechs Natriumatomen, so ist dies nichts weiter als eine kontinuierliche Fortsetzung der Verkettung. Nimmt man an, daß ein verkettetes Molekül seinerseits wiederum als Verkettungszentrum dienen kann, so kommt man von der durch die Einzelformel ausgedrückten Verbindung zum Kristall Wie nun der Einzelformel die Valenz ihrer Komponenten zugrunde liegt, so bewährt sich die Valenz auch im Kristallaufbau und es ist hier ein besonders schönes Beispiel dafür gegeben, welche nahen Beziehungen zwischen Haupt- und Nebenvalenz bestehen. Obgleich sich im NaCl-Molekül doch nur Hauptvalenzen betätigen, ist der NaCl-Kristall durch Nebenvalenzen zusammengehalten, derart, daß nicht mehr erkennbar ist, daß die Hauptvalenz eine besondere Beziehung eines Natriumatoms zu einem besonderen Chloratom hat, und umgekehrt. Daß hier unter „Nebenvalenz" etwas anderes verstanden wird als die in Kap. VIII behandelte Äußerung der Feldvalenz, bedarf wohl keiner besonderen Ausführung

Die Bedeutung der Koordinationszahl sechs tritt hier in helles Licht. Sie ist nichts anderes als die Zahl der Einzelbausteine, die bei alternierender Anordnung jedes der Atome direkt umgeben, und zwar als die Eckpunkte eines Oktaeders.

[1]) Z. anorg. Ch. 92, 376 (1915).

Für den kristallinischen Zustand ist der Begriff des selbstandigen Moleküls für Verbindungen wie echte Salze somit unhaltbar geworden, und damit ist, wie z. B. MADELUNG[1]) betont, die aus der Valenzhypothese hervorgehende Vorstellung der Übereinstimmung von Atombindung und Valenz illusorisch geworden, soweit es sich nicht um molekular disperse Gebilde handelt. Es ist nun nur ein kurzer Schritt, auch im Einzelmolekul nicht mehr die Gleichwertigkeit zwischen (Elektro)valenz und Bindungseinheit als Kardinalannahme zu setzen

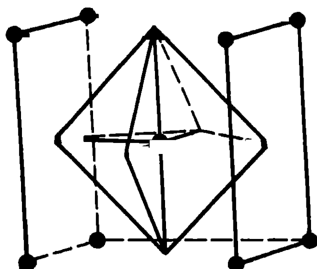


Fig. 108. Zur Valenzbedeutung der Koordinationszahl

(MADELUNG). Die Entwicklung auch der experimentellen Chemie geht in der Tat darauf hin, die Beziehungen der Atome zu ihrer gesamten Umgebung zu studieren, die nicht mehr auf die nach der „Wertigkeit“ miteinander verbundenen Atome beschränkt bleibt. In diesem Sinne erfolgt also eine Erweiterung des Begriffes der Valenz auf die gesamte Einflußsphäre des Atoms, auf die Koordination nicht nur intramolekularer, sondern auch extramolekularer Bestandteile. Hier greift die Valenzlehre auf das Gebiet zahlreicher physikalischer und reaktiver Erscheinungen über und erstreckt sich auch auf die Beziehungen größerer und heterogener Massenteile zueinander. Während ihre untere Grenze bei der Verkettung der kleinsten Bruchteile der Materie gezogen ist, verschwimmt ihre obere Grenze in der Universalität des Weltganzen.

[1]) Ann. 427, 56 (1922).

200



Zusammenfassende Literatur über Valenzlehre

A. Bücher und größere Broschüren

C. BÜLOW, Eine neue Theorie vom Bau chemischer Verbindungen. Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge. Bd. 25, Stuttgart 1919.

The Electronic-Theorie of Valency. A General Discussion held by the Faraday Society, July 1923. Aberdeen, The University Press 1923.

HARRY SHIPLEY FRY, The Electronic Conception of Valence. Longmans, Green and Co., 1921.

F. W. HINRICHSEN, Über den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre. Samml. chem. und chem.-techn Vorträge. Bd. 7, Heft 7/8. Stuttgart 1902.

HUGO KAUFFMANN, Die Valenzlehre. Ein Lehr- und Handbuch für Chemiker und Physiker. Stuttgart 1911.

R. KREMANN, Die Restfeldtheorie der Valenz auf Grund der organischen Molekülverbindungen. Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge. Bd. 27, Heft 2/6. Stuttgart 1923.

GILBERT N. LEWIS, Valence and the Structure of Atoms and Molecules. The Chemical Catalogue Co. 1923. Deutsch von G. WAGNER und H. WOLFF Braunschweig 1927.

PAUL PFEIFFER, Organische Molekulverbindungen. 2. Aufl. Stuttgart 1927.

PAUL RUGGLI, Die Valenzhypothese von J. Stark vom chemischen Standpunkt. Samml. chem und chem.-techn. Vorträge 19, Heft 1, 1913.

NEVIL VINCENT SIDGWICK, The Electronic Theory of valency. London, Oxford Univ Pr 1927.

J. STARK, Prinzipien der Atomdynamik. III. Teil: Die Elektrizität im chemischen Atom. Leipzig 1915.

RUDOLF WEINLAND, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen. 2. Aufl. Stuttgart 1924.

ALFRED WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig, 1. Aufl. 1905; 5. Aufl. herausgegeben von P. PFEIFFER. Braunschweig 1926.

B. Kleinere Broschüren, Vorträge usw.

F ARNDT, Die Valenzkräfte im Lichte neuerer chemischer Forschung. Vortrag. Z Elektroch. 26, 305 (1920).

W. BILTZ, Ergebnisse und Aufgaben neuer chemischer Valenzforschung. Vortrag. Z. ang Ch. 33, 313 (1920).

G. J. W. FERREY, Chemische Valenztheorien. Pharm. J. 117, 235 (1926)

J. A. NEWTON FRIEND, Über die Geschichte der Valenz. Chem N. 97, 171 (1908)

M. GOMBERG, Elemente mit anomalen Valenzen Vortrag. Chem. Rev 2, 301 (1925)

F HENRICH, Valenztheorien der organischen Chemie. Jb. Rad. 19, 1 (1921).

W. HERZ, Die Entwicklung des Valenzproblems. Vortrag Ch. Ztg. 1906, 1273, 1284.

HUGO KAUFFMANN, Neuere Forschungen der Valenzlehre. Naturw 5, 17 (1917), Referat uber Fortschritte auch Z. ang. Ch. 29, I, 297, 308 (1916); 30, 193, 200 (1917).

W. KOSSEL, Valenzkräfte und Röntgenspektrum. Zwei Aufsätze. Aus Naturw. 1919 und 1920 (vermehrt) Berlin 1924.

HANS LESSHEIM und RUDOLF SAMUEL, Die Valenzzahl und ihre Beziehungen zum Bau der Atome. Fortschr. der Physik und physikal. Chemie 19, Heft 3. Berlin 1927.

F. H LORING, Die Definition der Valenz. Chem N. 117, 319 (1918).

W. A. NOYES, Positive und negative Valenzen. Vortrag. Rec Trav. chim. 41 (4), 557; Ber. 57, 1233 (1924); Bl. Soc. chim (4) 35, 425 (1924).

L. J. OLMER, Valenz und chem. Affinität. La science moderne 2, 113 (1925).

IGNACIO PUIG, Teoria de las valencias positivas y negativas. – Estudios teórico-practicos del Instituto químico de Sarriá. Barcelona No 16 Tip. Catolica Casals 1924.

LUDWIG RAMBERG, Entwicklung des Valenzbegriffes. Vortrag. Svensk. Kem. Tidskr. 31, 29, 45 (1919).

Moderne Strömungen in der Valenzlehre. Vortrag Svensk Kem. Tidskr 38, 150 (1926).

ROMAIN RUYSSEN, Die modernen Theorien der Valenz und der chemischen Affinität. J. Pharm. Belg. 10, 1 (1927).

JOH. SCHEIBER, Über die Entwicklung der Lehre von der Valenz. Referat. Z. ang Ch. 20, 1767 (1907), Bemerkung hierzu: W. VAUBEL, Z. ang Ch. 20, 2028 (1907).

W. SWIĘTOSŁAWSKI, Über das Valenzproblem im Lichte der modernen Theorien. Vortrag. Roczniki Chemji 6, 1 (1926).

L. VEGARD, Die Verwandtschaftsverhältnisse der Elemente im Lichte moderner Atomtheorie. Kristiania, Videnskapsselskapets skrifter I Math. naturw. Kl. 1922, No. 8.

A. WERNER, Theorie der Valenz. Vortrag. Z Elektroch. 17, 601 (1911).



Autoren-Register

Sach-Register

